



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología**  
**Avanzada, Unidad Altamira**

**“Síntesis de nanopartículas bimetálicas base  
Pd para su aplicación como  
electrocatalizadores en celdas de combustible  
de membrana de intercambio protónico”**

**TESIS**

Que para obtener el grado de  
**MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Presenta

**LAURA LUZ GARCÍA CENTENO**

Directores de Tesis:

**Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo**

**Dra. Esther Ramírez Meneses**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 6 de Junio del 2016

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA Altamira en su sesión ROCP No. 009 celebrada el día 22 del mes de Junio/16 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

García  
Apellido paterno

Centeno  
Apellido materno

Laura Luz  
Nombre (s)

Con registro: 

A	1	4	0	1	3	0
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría en Tecnología Avanzada

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:  
Síntesis de nanopartículas bimetálicas base Pd para su aplicación como electrocatalizadores en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:  
Síntesis de nanopartículas de PdNi y PdRh a partir de precursores organometálicos en presencia de aminas y PVP. Caracterización de las nanopartículas sintetizadas y evaluación de su desempeño como electrocatalizadores en la reacción de oxidación de metanol y la reacción de reducción de oxígeno.

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:  
Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo y Dra. Esther Ramírez Meneses

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:  
CICATA-IPN U. Altamira, Universidad Iberoamericana Cd. De México y LCC-CNRS Toulouse  
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

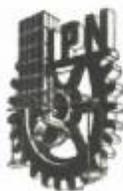
Directores de Tesis

Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo

Dra. Esther Ramírez Meneses

Aspirante  
  
I.Q. Laura Luz García Centeno

Presidente del Colegio  
  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
UNIDAD ALTAMIRA



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Altamira, Tams. siendo las 11:00 horas del día 5 del mes de Julio del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA Altamira para examinar la tesis titulada:

Síntesis de nanopartículas bimetalicas base Pd para su aplicación como electrocatalizadores en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico

Presentada por el alumno:

<u>García</u>	<u>Centeno</u>	<u>Laura Luz</u>							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)							
Con registro:									
<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">1</td> <td style="padding: 2px;">4</td> <td style="padding: 2px;">0</td> <td style="padding: 2px;">1</td> <td style="padding: 2px;">3</td> <td style="padding: 2px;">0</td> </tr> </table>			A	1	4	0	1	3	0
A	1	4	0	1	3	0			

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Esther Ramirez Meneses

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Aide Minerva Torres Huerta

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Edgar Ondre Bustamante

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Araceli Ezeta Mejia

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Deyanira Del Angel López

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
\_\_\_\_\_  
Arturo Lopez Marure  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
UNIDAD ALTAMIRA

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mi familia y amigos por haberme aguantado en esos días de estrés y enojo, que sé que no fueron nada bonitos. Por haberme tolerado las malas caras cuando andaba estresada. A mi mamá, Coni, Pepe, Tuti, Paty, por estar siempre ahí y ser mis más entusiastas maestros y mis mejores ejemplos. A Myndi y Gaby por distraerme y hacerme reír cuando sentía que el mundo se me venía encima y ayudarme a olvidar por un rato lo que me estresaba.

A mis compañeros de generación (y algunas otras), por... ¡exactamente lo mismo! Javier, Lau P, Pablito, Armando, Lydia, Gaby, Christian, Vane, Aarón el bueno y Aarón el malo, Carmelona, en fin, a todos aquellos con quienes conviví durante los dos años y medio en CICATA, por los convivios, reuniones, seminarios y momentos compartidos. Especialmente a mis *roomies* de cubo, Denisse y Karla, por hacerme plática cuando mi computadora ¡simplemente no quería funcionar! Por oírme cantar casi a diario (aunque tampoco es que les quedaran muchas opciones). Y algo muy importante, por darle cuerda a mi locura de vez en cuando.

A la Dra. Karine, por su amabilidad y comprensión, por las palabras de aliento y la empatía que tanto bien me hicieron y tanto necesité en su momento; por recibirme para vivir una experiencia única. A todos los chicos de Toulouse: Anh, Tugce, Laurianne, Marléne, por el apoyo que me dieron durante la estancia, por los paseos, picnics y bailes compartidos. A Mahmoud especialmente, por compartir su área de trabajo conmigo, por explicarnos los procedimientos y por su ayuda con las síntesis y caracterizaciones (especialmente en TEM, que salió muy bien).

A la Dra. Araceli por su ayuda con la parte electroquímica, por su apoyo, su paciencia, sus desmañanadas y desveladas, su perspectiva y, sobre todo, por su confianza.

A mis directores de tesis e integrantes del comité tutorial, por haberme guiado y apoyado enormemente durante la maestría, por todos los granitos de arena que pusieron (y vaya que fueron bastantes).

A CONACYT, IPN, ECOES y Santander por el apoyo económico otorgado para el desarrollo de la maestría y las movilidades nacionales e internacional realizadas en estos dos años. A la Universidad Iberoamericana y el LCC-CNRS de Toulouse, por la aportación de las instalaciones y los reactivos para la síntesis y caracterización de las nanopartículas. Al LIA-CNRS y el Dr. Norberto Farfán por su apoyo con el transporte a Toulouse.

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanoestructuras de  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y$  y  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y$  como alternativas al empleo de Pt en materiales de electrodo en la reacción de reducción de oxígeno para celdas de combustible de membrana de intercambio protónico. Los sistemas bimetalicos base Pd se sintetizaron mediante una reacción de desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos en presencia de  $\text{H}_2$ . Para estabilizar las nanopartículas se emplearon ligandos de coordinación débil, como las aminas (tetradecilamina y hexadecilamina) y un estabilizante clásico (polivinilpirrolidona). Mediante dispersión dinámica de luz y microscopía electrónica de transmisión se determinó que las nanopartículas bimetalicas sintetizadas tienen tamaños de partícula promedio menores a 10 nm. Los sistemas estabilizados con PVP presentaron mejor dispersión y mayor monodispersidad en el tamaño de partícula que los estabilizados con ligandos. Para corroborar el contenido metálico y la relación molar de Pd/Rh en los sistemas de  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y$  se utilizó la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, obteniéndose las razones molares esperadas; mientras que el contenido metálico y la relación molar de Pd/Ni en los sistemas de  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y$  se comprobó mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos-x, obteniéndose un contenido de Pd respecto al Ni mayor al esperado. Mediante espectroscopía IR por transformada de Fourier se comprobó la presencia de los estabilizantes en los productos posterior a los lavados de los sistemas coloidales y el tipo de interacción que tiene con la nanopartícula metálica. Por otro lado, la evaluación de los materiales como electrocatalizadores en la reacción de reducción de oxígeno se realizó en una celda convencional de tres electrodos mediante voltametría cíclica y curvas de polarización lineal con un electrodo de disco rotatorio a diferentes velocidades de rotación. Se comprobó que la combinación del Pd con el Rh, mejora su desempeño electrocatalítico en la reacción de reducción de oxígeno, obteniéndose densidades de corriente de intercambio un orden de magnitud mayores que las nanoestructuras de Pd puro sintetizadas.

## ABSTRACT

In this work nanostructured Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> and Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> were synthesized as alternatives to the use of Pt in electrodes for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. The Pd-based systems were synthesized through a ligand displacement of the organometallic precursors by pressurization with H<sub>2</sub>. To stabilize the nanoparticles ligands of weak coordination as amines (tetradecylamine and hexadecylamine) and a classic stabilizer (polyvinylpyrrolidone) were used. Dynamic Light Scattering and Transmission Electronic Microscopy were used to estimate that the bimetallic synthesized nanoparticles have mean sizes smaller than 10 nm. The PVP-stabilized nanoparticles present better dispersion and PDI's than those stabilized with ligands. In order to corroborate the metallic content *and* Pd/Rh ratio of the Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> nanoparticles Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry analysis were performed, obtaining the expected ratios; whereas in the Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> nanoparticles, Energy Dispersive x-ray Spectroscopy profiles were obtained, giving higher Pd content respect to Ni than expected. By means of Fourier Transform Infrared spectroscopy it was verified the presence of the stabilizers in the products after washing the colloidal systems and its interaction with the metallic nanoparticle. On the other hand, the electrochemical evaluation of the materials as catalysts for the oxygen reduction reaction was conducted in a conventional three-electrode electrochemical cell, using cyclic voltammetry and lineal polarization curves in a rotating disk electrode. It was corroborated that the combination of Pd with Rh improves its electrocatalytic performance towards the oxygen reduction reaction, yielding higher exchange current densities by one order of magnitude than the synthesized pure Pd nanoparticles.

# CONTENIDO

RESUMEN.....	IX
ABSTRACT .....	X
CONTENIDO.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XIII
ÍNDICE DE TABLAS .....	XVII
INTRODUCCIÓN .....	1
1. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1 NANOESTRUCTURAS.....	5
1.1.1 Síntesis de nanoestructuras.....	6
1.1.1.1 Uso de precursores organometálicos.....	7
1.1.1.2 Reducción química de sales.....	8
1.1.2 Aplicaciones.....	8
1.1.2.1 Catalizadores y electrocatalizadores.....	8
1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	9
1.2.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).....	11
1.2.1.1 Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH).....	11
1.2.1.2 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).....	11
1.2.2 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC).....	12
1.2.2.1 Reacción de Oxidación de Metanol (ROM).....	13
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	15
2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Pd, Ni Y Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> .....	15
2.1.1 Materiales y reactivos.....	15
2.1.2 Metodología de síntesis.....	16
2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Pd Y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> .....	18
2.2.1 Materiales y reactivos.....	18
2.2.2 Síntesis del precursor de rodio.....	19
2.2.3 Metodología de síntesis.....	19
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	21
2.3.1 Dispersión Dinámica de Luz.....	21
2.3.2 Microscopía Electrónica y Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X.....	22
2.3.3 Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente.....	22
2.3.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	23
2.3.5 Propiedades magnéticas.....	23
2.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	23

3. RESULTADOS .....	27
3.1 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS) .....	27
3.1.1 Nanopartículas de Pd, Ni y Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> estabilizadas con TDA .....	27
3.1.2 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con HDA .....	29
3.1.3 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con PVP .....	31
3.2 MICROCOPIA ELECTRÓNICA Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X .....	32
3.2.1 Nanopartículas de Pd, Ni y Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> estabilizadas con TDA .....	33
3.2.2 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con HDA .....	39
3.2.3 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con PVP .....	43
3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE .....	45
3.3.1 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con HDA .....	45
3.3.2 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con PVP .....	46
3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER .....	47
3.4.1 Nanopartículas de Pd, Ni y Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> estabilizados con TDA .....	47
3.4.2 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con HDA .....	49
3.4.3 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con PVP .....	50
3.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	52
3.5.1 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con HDA .....	52
3.5.2 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con PVP .....	61
3.6 PROPIEDADES MAGNÉTICAS .....	66
3.6.1 Nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con PVP .....	66
4. CONCLUSIONES .....	69
5. RECOMENDACIONES .....	71
APÉNDICE A .....	73
APÉNDICE B .....	75
APÉNDICE C .....	79
APÉNDICE D .....	85
REFERENCIAS .....	89
GLOSARIO .....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Copa de Licargo vista con luz reflejada (a) y transmitida (b). .....	5
<b>Figura 2.</b> Nanopartículas bimetálicas con diferentes estructuras: a) núcleo-coraza, b) heteroestructura y c) estructura intermetálica o aleación. ....	6
<b>Figura 3.</b> Representación del método empleado para la síntesis de nanopartículas metálicas.....	7
<b>Figura 4.</b> Funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico.	9
<b>Figura 5.</b> Representación esquemática de los caminos paralelos para la electro-oxidación del metanol en un electrodo de Pt.....	14
<b>Figura 6.</b> Línea de Schlenk.....	15
<b>Figura 7.</b> Cambios de coloración ocurridos durante la síntesis de nanopartículas de (a) Ni a partir de Ni(cod) <sub>2</sub> y (b) Pd a partir de Pd(dba) <sub>2</sub> en THF, estabilizadas con TDA. ....	17
<b>Figura 8.</b> Arreglo de tres electrodos empleado para las pruebas electroquímicas realizadas, donde ER es el electrodo de referencia, ET el electrodo de trabajo y CE el electrodo auxiliar o contraelectrodo. ....	24
<b>Figura 9.</b> Sistema de electrodo de disco-anillo rotatorio, modelo 636 de Princeton Applied Research, empleado para el estudio de la RRO.....	25
<b>Figura 10.</b> Gráficas de los tamaños de partícula hidrodinámicos de los sistemas de Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> /TDA sintetizados a partir de Pd(dba) <sub>2</sub> y Ni(cod) <sub>2</sub> con (izq.) 1.5 eq. y (der.)5 eq. de TDA, expresados en función del número. ....	28
<b>Figura 11.</b> Gráficas del tamaño de partícula hidrodinámico de los sistemas (izq.) Pd <sub>5</sub> Ni/TDA y (der.) Ni/TDA sintetizados a partir de Pd(dba) <sub>2</sub> y Ni(cod) <sub>2</sub> con 1.5 eq. de estabilizante, expresados en función del número, volumen e intensidad. ....	28
<b>Figura 12.</b> Gráfica del tamaño de partícula del sistema Pd <sub>4</sub> Ni/TDA sintetizado a partir de Pd(dba) <sub>2</sub> y Ni(cod) <sub>2</sub> con 5 eq. de estabilizante, expresado en función del número, volumen e intensidad..	29
<b>Figura 13.</b> Gráficas de los tamaños de partícula hidrodinámicos de las nanopartículas de (izq.)Pd/HDA sintetizadas a partir de Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> en presencia de diferentes cantidades de	

estabilizante, y (der.)Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>/HDA sintetizadas a partir de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> y Rh(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> en presencia de 5 eq. de HDA. .... 30

**Figura 14.** Gráficas del tamaño de partícula de los sistemas (izq.) Pd/HDA sintetizado con 1 eq. de estabilizante, y (der.) Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA sintetizado con 5 eq. de HDA, expresados en función del número, volumen e intensidad. .... 31

**Figura 15.** Gráfica de los tamaños de partícula de los sistemas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>/PVP sintetizados a partir de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> y Rh(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> con una relación de metal-estabilizante del 10 % peso, expresados en función del número. .... 32

**Figura 16.** Micrografías TEM de las nanopartículas de Ni sintetizadas a partir de Ni(cod)<sub>2</sub> y estabilizadas con 5 eq. de TDA en THF, e histograma de distribución de tamaño de partícula correspondiente. .... 33

**Figura 17.** Micrografías TEM de las nanopartículas de (a)PdNi, (b)Pd<sub>2</sub>Ni, y (c) Pd<sub>3</sub>Ni sintetizadas a partir de Pd(dba)<sub>2</sub> y Ni(cod)<sub>2</sub> en THF, en presencia de 5 eq. de TDA, e histogramas de distribución de tamaños de partícula correspondientes. .... 34

**Figura 18.** Micrografías TEM de las nanopartículas de (a) Pd<sub>4</sub>Ni, (b) Pd<sub>5</sub>Ni, y (c) Pd sintetizadas a partir de Pd(dba)<sub>2</sub> y Ni(cod)<sub>2</sub> en THF, en presencia de 5 eq. de TDA, e histogramas de distribución de tamaños de partícula correspondientes. .... 35

**Figura 19.** Micrografías TEM de nanopartículas de (a) Ni/TDA, (b) PdNi/TDA, (c) Pd<sub>4</sub>Ni/TDA, (d) Pd<sub>5</sub>Ni/TDA y, (e) Pd; sintetizadas en THF con 5 eq. de TDA, y patrones de difracción de puntos correspondientes. .... 37

**Figura 20.** Espectros de energías dispersivas de rayos x, obtenidos mediante MEB, de las muestras de (a)PdNi, (b)Pd<sub>3</sub>Ni, (c)Pd<sub>4</sub>Ni y (d)Pd<sub>5</sub>Ni sintetizadas en THF y estabilizadas con 5 eq. de TDA. .... 38

**Figura 21.** Micrografías TEM de nanopartículas de Pd sintetizadas a partir de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> en THF, estabilizadas con (a) 1 eq., (b) 2 eq. y (c) 5 eq. de HDA. .... 39

**Figura 22.** Micrografías TEM de nanopartículas de Pd sintetizadas a partir de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> en THF, estabilizadas con 10 eq. de HDA y su histograma de distribución de tamaños correspondiente. . 40

**Figura 23.** Imagen TEM de nanopartículas de Pd sintetizadas en THF, en presencia de 5 eq. de HDA y patrón de difracción de puntos correspondiente. .... 40

<b>Figura 24.</b> Micrografías TEM de las nanopartículas de (a) Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> , (b) Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> , y (c) Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> sintetizadas a partir de Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> y Rh(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> en THF, estabilizadas con 5 eq. de HDA, e histogramas de distribución de tamaños de partícula correspondientes. ....	41
<b>Figura 25.</b> Espectro de energías dispersivas de rayos X de una muestra del sistema Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> sintetizado en THF y estabilizado con 5 eq. de HDA. ....	43
<b>Figura 26.</b> Micrografías TEM de nanopartículas de (a) Pd, (b) Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> , (c) Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> y (d) Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> sintetizadas a partir de Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> y Rh(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> en THF, estabilizadas con PVP (Rh/PVP = 10%), y sus respectivos gráficos de distribución de tamaños. ....	44
<b>Figura 27.</b> Micrografía TEM de una nanopartícula de Pd sintetizada a partir de Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> en THF, estabilizada con PVP y su patrón de puntos de difracción de rayos x correspondiente. ....	45
<b>Figura 28.</b> Espectros de FTIR de las nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> sintetizadas en THF en presencia de 5 eq. de TDA. ....	48
<b>Figura 29.</b> Espectros de FTIR de las nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> sintetizadas en THF en presencia de 1.5 eq. de TDA. ....	49
<b>Figura 30.</b> Espectros de FTIR de las nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> sintetizadas en THF en presencia de 5 eq. de HDA. ....	50
<b>Figura 31.</b> Espectros de FTIR de las nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> sintetizadas en THF en presencia de PVP al 10 % peso (metal/PVP). ....	51
<b>Figura 32.</b> Voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Pd estabilizados con diferentes proporciones de HDA en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M saturado de N <sub>2</sub> , con velocidad de barrido de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	53
<b>Figura 33.</b> Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd estabilizadas con diferentes proporciones de HDA en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, con velocidad de barrido de 5 mV s <sup>-1</sup> . ....	54
<b>Figura 34.</b> Voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con 5 eq. de HDA en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M saturado de N <sub>2</sub> , con velocidad de barrido de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	55
<b>Figura 35.</b> Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con 5 eq. de HDA en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, con velocidad de barrido de 5 mV s <sup>-1</sup> . ....	56
<b>Figura 36.</b> Diagramas de Koutecky-Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica para Pd/HDA (2 eq.), Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> /HDA (5 eq.) y Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> /HDA (5 eq.). ....	58

<b>Figura 37.</b> Gráficas de Tafel de la RRO sobre electrodos de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con diferentes cantidades de HDA, en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. ....	59
<b>Figura 38.</b> Orden de reacción de los electrodos de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con diferentes cantidades de HDA a diferentes potenciales. ....	60
<b>Figura 39.</b> Voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con PVP en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M saturado de N <sub>2</sub> , con velocidad de barrido de 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	61
<b>Figura 40.</b> Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con PVP en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, con velocidad de barrido de 5 mV s <sup>-1</sup> . ....	62
<b>Figura 41.</b> Gráficas de Koutecky-Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica para Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> y Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> estabilizados con PVP (metal/PVP = 10 % peso). ....	63
<b>Figura 42.</b> Gráficas de Tafel de la RRO sobre electrodos de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con PVP (metal/PVP = 10 % peso), en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. ....	64
<b>Figura 43.</b> Orden de reacción de los electrodos de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con PVP (metal/PVP = 10 % peso). ....	65
<b>Figura 44.</b> Curvas M-H de los sistemas de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> sintetizados en THF y estabilizados con PVP. ....	66
<b>Figura 45.</b> Acercamiento de la curva M-H del sistema Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> sintetizado en THF y estabilizado con PVP. ....	67
<b>Figura 46.</b> Tipos de movimientos de vibración de una molécula activos en el IR: a) estiramiento simétrico, b) estiramiento asimétrico, c) tijereteo, d) balanceo, e) aleteo y f) torsión. ....	78
<b>Figura 47.</b> Cambio de potencial en función del tiempo (a) y curva corriente/potencial resultante (b) en una voltametría cíclica. ....	79
<b>Figura 48.</b> Diagrama de Tafel. ....	80
<b>Figura 49.</b> Forma de las curvas de polarización en un EDR. ....	82

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Tipos de celdas de combustible y sus características comunes.....	10
<b>Tabla 2.</b> Resumen de las síntesis realizadas para los sistemas de Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> estabilizados con 1.5 y 5 eq. de TDA con THF como disolvente. ....	18
<b>Tabla 3.</b> Resumen de las síntesis realizadas para los sistemas de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizadas con diferentes cantidades de HDA y PVP (Rh/PVP = 10 % peso) en THF. ....	21
<b>Tabla 4.</b> Índices de refracción empleados en las mediciones DLS.....	21
<b>Tabla 5.</b> Potenciales de polarización aplicados a los sistemas en las voltametrías cíclicas de limpieza y activación de los sistemas estabilizados con HDA y PVP. ....	24
<b>Tabla 6.</b> Tamaños de partícula hidrodinámicos e Índices de Polidispersidad de las nanopartículas de Pd, Ni y Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> estabilizadas con 5 eq. de TDA.....	27
<b>Tabla 7.</b> Tamaños de partícula hidrodinámicos y PDI de las nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> sintetizadas a partir de Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> y Rh(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> en presencia de diferentes cantidades de HDA. .	30
<b>Tabla 8.</b> Tamaños de partícula hidrodinámicos y PDI de las nanopartículas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> sintetizadas a partir de Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> y Rh(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> en presencia de PVP (Rh/PVP = 10 % peso). ....	31
<b>Tabla 9.</b> Tamaños de partícula de los sistemas de Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> estabilizados con 5 eq. de TDA, obtenidos a partir de imágenes TEM. ....	36
<b>Tabla 10.</b> Relación del contenido metálico en porcentaje atómico de los sistemas Pd <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> estabilizados con 5 eq. de TDA, determinado mediante SEM-EDS. ....	39
<b>Tabla 11.</b> Tamaños de partícula de los sistemas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con HDA, obtenidos a partir de imágenes TEM. ....	42
<b>Tabla 12.</b> Tamaños de partícula de los sistemas de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con PVP (Rh/PVP = 10 % peso) obtenidos a partir de imágenes TEM.....	43
<b>Tabla 13.</b> Contenido metálico de los polvos sintetizados a partir de Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> y Rh(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> estabilizados con HDA.....	46
<b>Tabla 14.</b> Contenido metálico de los polvos sintetizados a partir de Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> y Rh(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> estabilizados con PVP (Rh/PVP = 10 % peso).....	47
<b>Tabla 15.</b> Asignaciones del espectro IR de la PVP.....	51

<b>Tabla 16.</b> Corrientes límite de los sistemas de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con diferentes cantidades de HDA, a diferentes velocidades de rotación. ....	58
<b>Tabla 17.</b> Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO de los electrodos de Pd y Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con diferentes cantidades de HDA en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.....	60
<b>Tabla 18.</b> Corrientes límite de los sistemas de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con PVP (Rh/PVP = 10 % peso), a diferentes velocidades de rotación. ....	63
<b>Tabla 19.</b> Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO de los electrodos de Pd <sub>x</sub> Rh <sub>y</sub> estabilizados con PVP (metal/PVP = 10 % peso) en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. ....	64

# INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha generado un creciente interés en el estudio de nanoestructuras, debido a las particulares propiedades físicas y químicas que presentan, diferentes a las del material en bulto y que se relacionan con los llamados “efectos de confinamiento cuántico”. Esto ha generado una amplia posibilidad de aplicaciones de las nanoestructuras en distintos campos como la electrónica, marcadores biológicos, medicina, recubrimientos, catálisis, entre otros. Uno de los temas más estudiados es el uso de nanoestructuras como electrocatalizadores en celdas de combustible.

En este contexto, las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico generan un gran interés, por su simplicidad, baja temperatura de operación, alta densidad energética, rápida puesta en marcha, y por ser fuentes de energía no contaminantes, ya que sólo producen agua. Todas estas ventajas las hacen una buena opción para dispositivos electrónicos portátiles, especialmente en automóviles. Sin embargo, la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo de la celda es un importante problema a solucionar ya que, siendo ésta menor que la reacción de reducción de hidrógeno en el ánodo de la celda, requiere una mayor carga de catalizador para un adecuado desempeño [1]. Para mejorar la cinética de la RRO, se ha propuesto el uso de nanoestructuras de Pt, así como distintas aleaciones del mismo, entre las cuales se han probado  $Pt_xNi_y$  [2],  $Pt_xCo_y$  [3], Pd@Pt y Ru@Pd-Pt [4], Ag@Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> [5], además de combinaciones distintas a Pt, como Se/Ru [6], PdNi [7], entre otros, probando que los materiales nanoestructurados presentan un buen desempeño. Aleaciones de estos sistemas se pueden obtener mediante diferentes métodos de síntesis, algunos de los cuales son el coloidal, el depósito electroquímico, la reducción de sales, a partir de precursores organometálicos, entre otros.

Los sistemas bimetálicos base Pd han sido estudiados por varios autores, empleando diferentes métodos de síntesis, para uso como electrocatalizadores en ánodo y/o cátodo de PEMFC's (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) y DMFC's (*Direct Methanol Fuel Cell*) [1], [4], [8] y [9]. Por estas razones, y siendo materiales de costo considerablemente menor que el del platino, se propone como una alternativa viable para su aplicación en la RRO el uso de nanopartículas bimetálicas base Pd.

En el presente trabajo se obtuvieron nanopartículas bimetálicas de Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> en diferentes composiciones mediante reducción de precursores organometálicos con H<sub>2</sub>. Los precursores organometálicos empleados fueron Ni(cod)<sub>2</sub> (cod=ciclooctadieno), Pd(dba)<sub>2</sub> o Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>

(dba=dibenzilideacetona) y  $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ , con un flujo de  $\text{H}_2$ . Se emplearon diferentes composiciones, así como distintos tipos y cantidades de estabilizante (tetradecilamina, hexadecilamina y polivinilpirrolidona) para determinar su efecto en la morfología, tamaño y dispersión de las nanopartículas. Los sistemas se caracterizaron mediante técnicas de microscopía electrónica, espectrometría y métodos ópticos.

Finalmente, se evaluó la actividad electrocatalítica de los materiales de electrodo obtenidos en la RRO y su desempeño fue comparado con el catalizador comercial de Pt. Los resultados se discutieron en términos de tipo de estabilizante, morfología, tamaño y dispersión de partícula, y composición.

# 1. MARCO TEÓRICO

En las últimas décadas ha surgido un interés muy grande por la nanotecnología, que tiene su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos en la nanoescala y los nanomateriales. Los nanomateriales son aquéllos en los que por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm, en los cuales, debido a su tamaño reducido, se presentan modificaciones de sus propiedades respecto al material en bulto [10]. Aunque las nanopartículas han existido por siglos, el reciente interés en ellas se debe a que, a medida que el tamaño de la partícula se reduce, especialmente entre 1 y 10 nm, los efectos del cambio de tamaño son más notables, pues presentan cambios en su estructura y reactividad respecto a los materiales en bulto, que se pueden atribuir a su morfología, defectos superficiales, bordes cristalinos, porosidad, área superficial [11]. Algunas de las aplicaciones actuales son como antibacteriales y desinfectantes, como auxiliares en el diagnóstico de enfermedades, como catalizadores, en la construcción de celdas solares, en recubrimientos industriales, en la fabricación de dispositivos electrónicos, en biosensores [12], entre otras [13].

En el estudio de las nanopartículas, los métodos para la síntesis de las mismas son muy variados. Pueden obtenerse, por mencionar algunos métodos, mediante reducción de sales metálicas con ácido fórmico, formaldehído, hidracina, entre otros [14]; mediante impregnación-reducción, por el método coloidal, por microemulsión, depósito electroquímico [15]; por microondas [16]; por reducción de compuestos organometálicos en presencia de  $H_2$ . La síntesis a partir de precursores organometálicos con  $H_2$  ha demostrado ser un método efectivo para obtener nanopartículas con tamaño, dispersión y morfología controladas de acuerdo a la naturaleza y cantidad del ligando empleado, siendo aplicada en la fabricación de nanopartículas de Ru [17], Pd [18], Pt [19], Ni [18], entre otros. Mediante este método se han obtenido nanopartículas esféricas de tamaños hasta de 1.2 - 1.6 nm [19]. La clasificación y una breve explicación de los métodos de síntesis de nanopartículas serán descritas más adelante.

Una aplicación de interés particular que se está estudiando para las nanopartículas, es el aprovechamiento de las mismas para la generación de energía en celdas de combustible, entre las cuales están las de hidrógeno [20], de ácido fórmico directo [21], de metanol o etanol directo [22]. En la actualidad, el electrocatalizador más utilizado en las celdas de combustible de baja temperatura es el platino; sin embargo, se están buscando alternativas para sustituir o reducir el uso de Pt debido a que su costo es elevado y a que se envenena fácilmente, con los productos

intermedios de la reacción de oxidación del metanol. Se estudia el uso de las nanopartículas para producir electrocatalizadores que sean una alternativa al Pt, para lo cual se han realizado pruebas, en la reacción de electro-oxidación de metanol (celdas de combustible de metanol directo) con nanopartículas del mismo Pt [23], Pd [24], nanopartículas bimetálicas de Pt-Ru [25], PtSn [15], PdNi [24], entre otros sistemas.

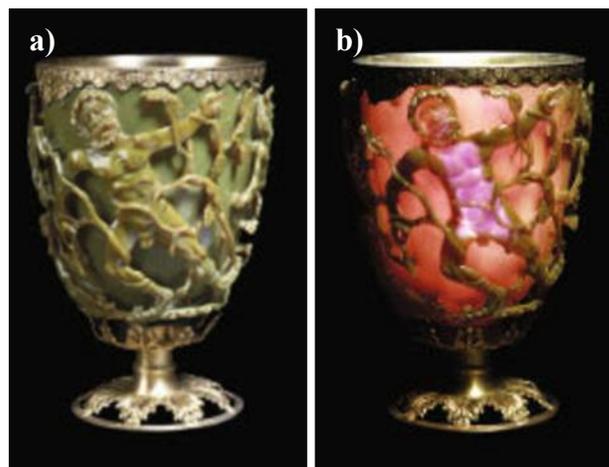
Este trabajo se enfoca en el sistema bimetálico de PdNi, pues ha reportado buenos resultados en la reacción de electro-oxidación de metanol, como se explica a continuación. Liu y col. sintetizaron nanopartículas de Pd y PdNi de 2 - 10 nm de diámetro uniformemente dispersadas en carbón Vulcan XC-72. Obtuvieron un mejor desempeño en el electrocatalizador de PdNi que en el de Pd; aunque sigue siendo superior el desempeño del catalizador de Pt, el PdNi muestra gran potencial como electrocatalizador más económico para la reacción de electro-oxidación en medio alcalino de metanol [24]. Li y col. fabricaron catalizadores de PdNi con paredes dendríticas interconectadas. Reportaron que el dopaje con Ni mejora la estabilidad del catalizador y obtuvieron una distribución uniforme de Ni en el catalizador. Se probó la estabilidad de los catalizadores en la oxidación de metanol, teniendo mejores resultados la película de PdNi poroso. El aumento en la actividad catalítica y estabilidad son adscritas a la porosidad del catalizador y al dopaje con Ni, dopaje que además disminuye el costo del catalizador [26].

Adicional al sistema bimetálico comentado, se está proponiendo el sistema bimetálico PdRh, ya que la combinación de Pd con Rh ha sido poco reportada para electrocatalisis aplicada en celdas de combustible. En 2015 Jurzinsky, Cremers y Elsner reportaron la síntesis mediante reducción química en vía húmeda nanopartículas de Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> en solución sólida con tamaños de cristalita entre 3.1 y 4.3 nm, y probaron su desempeño en la ROM (Reacción de Oxidación de Metanol). Jurzinsky y col. obtuvieron mejor actividad y buena estabilidad contra el envenenamiento por CO al probar los sistemas en una celda de metanol en medio básico, comparados con Pt comercial y Pd monometálico [27].

Respecto a las PEMFC's, Tzorbatzoglou, Brouzgou y Tsiakaras probaron nanopartículas de Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> mediante síntesis asistida por microondas en la ROH (Reacción de Oxidación de Hidrógeno) y la RRO. Obtuvieron el mejor desempeño con el sistema PdRh<sub>3</sub>, y demostraron que la adición de rodio mejora el desempeño electrocatalítico del Pd en la ROH y la RRO [8].

## 1.1 NANOESTRUCTURAS

Los nanomateriales se pueden clasificar en tres tipos: i) las películas son materiales con una dimensión en nanoescala, ii) los nanoalambres y nanotubos tienen dos dimensiones en nanoescala y iii) las nanopartículas sus tres dimensiones [28]. Actualmente son un área de investigación recurrente debido a la gran variedad de aplicaciones potenciales en diversos campos. Esto se debe a que un material de tamaño nanométrico puede exhibir propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas diferentes a las del mismo material en bulto. El auge en el

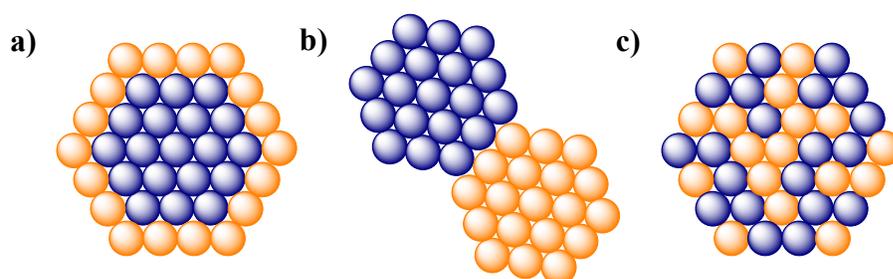


**Figura 1.** Copa de Licargo vista con luz reflejada (a) y transmitida (b).

estudio científico de las nanopartículas comenzó en los años 90, sin embargo, tienen mucho tiempo de estar presentes. Un ejemplo muy conocido de esto es la copa de Licargo (**Figura 1**) que se exhibe actualmente en el Museo Británico de Londres [29]. Es una copa romana del siglo IV, hecha de vidrio montada en plata, que tiene escenas representativas de la muerte de Licargo, con un efecto óptico excepcional: cuando refleja la luz muestra un color amarillo verdoso similar al jade (**Figura 1a**), pero cuando la luz es transmitida a través de ella presenta un color rubí traslúcido (**Figura 1b**). Este efecto se debe a las nanopartículas de 50 - 100 nm de una aleación de oro-plata (3:7) presentes en el vidrio, siendo el oro el que origina la transmisión rojiza y la plata causante de la reflexión verde [30].

Las nanoestructuras metálicas muestran propiedades ópticas, magnéticas y/o electrónicas comúnmente distintas a las que presentan cuando se encuentran en bulto, que son atribuidas al efecto cuántico y de superficie. Los sistemas bimetalicos, particularmente, presentan propiedades físicas o químicas interesantes que comúnmente son una combinación de las propiedades que presentan los dos metales de manera individual, o bien, una mejora significativa en alguna de estas, las cuales se atribuyen a efectos sinérgicos. La estructura de las nanopartículas bimetalicas puede clasificarse, de acuerdo a la manera en que están mezcladas, es decir, a la distribución de los dos metales, en tres tipos principales (**Figura 2**). Si en el proceso de síntesis un metal se reduce primero y el segundo, crece alrededor de éste, debido a que una nucleación separada sería más difícil, se obtienen partículas núcleo-coraza. Si la nucleación y crecimiento ocurre por separado, en el mismo medio de reacción, se obtienen heteroestructuras. Finalmente, los intermetalicos o aleaciones son mezclas homogéneas, donde se forman enlaces entre los dos metales involucrados. Los

intermetálicos muestran un orden atómico de largo alcance, mientras que en las aleaciones los átomos están ordenados aleatoriamente [31].



**Figura 2.** Nanopartículas bimetálicas con diferentes estructuras: a) núcleo-coraza, b) heteroestructura y c) estructura intermetálica o aleación.

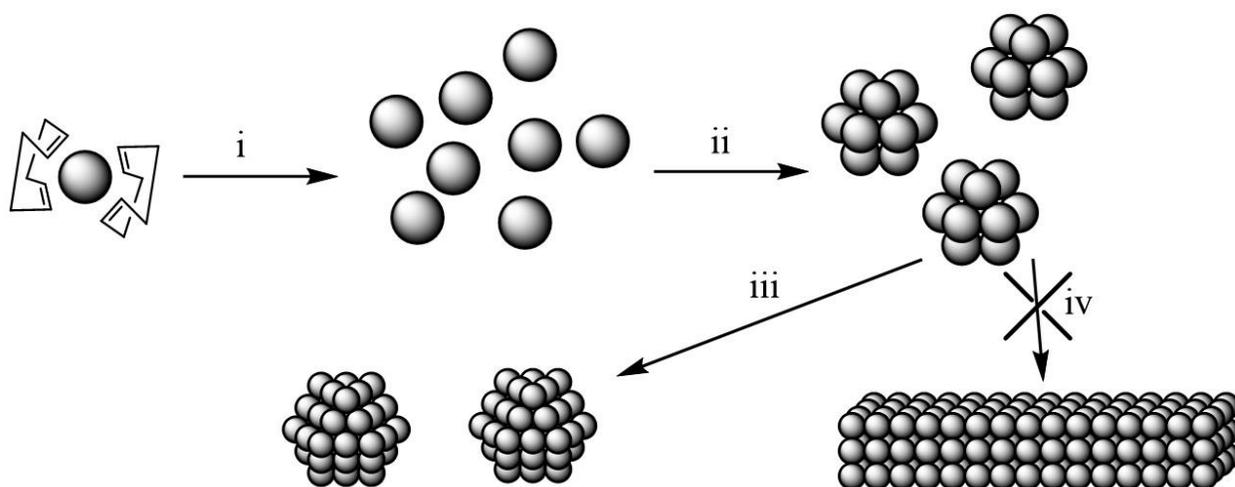
**1.1.1 Síntesis de nanoestructuras.** Existen diversos métodos para la preparación de estos electrocatalizadores, que se pueden clasificar en dos grandes grupos: los métodos físicos o “*top down*” y los métodos químicos o “*bottom up*”. Los primeros, son métodos que inician con un material en bulto y lo van reduciendo hasta tener nanopartículas, como es el caso de los depósitos y crecimientos de películas, moliendas mecánicas, ablación láser, depósito en estado vapor (*sputtering*), entre otros. Sin embargo, con estos métodos no se tiene un control a nivel atómico [28] y los tamaños obtenidos mediante los métodos físicos son mayores a los que se pueden alcanzar mediante métodos químicos, además de obtenerse nanopartículas de menor pureza que con los métodos químicos (a excepción de la ablación láser, que produce nanopartículas y películas altamente puras) [32].

Por otro lado, los métodos químicos se desarrollan a partir de la reacción de un precursor, presentando una reducción, nucleación inicial y crecimiento subsecuente de los núcleos formados, controlándose el tamaño y morfología de las partículas obtenidas mediante la adición de estabilizantes y/o la optimización de los parámetros de reacción [33]. Algunos métodos químicos son la reducción química, electrodeposición, reducción térmica, aleado mecánico, entre otros. Para lograr controlar el tamaño de partícula, la distribución de tamaños y el crecimiento de los núcleos, la estrategia más usada en los métodos químicos es emplear un agente estabilizante para evitar la aglomeración de las nanopartículas. Los estabilizantes más comúnmente empleados son los surfactantes, tales como aminas, ácidos carboxílicos, fosfinas, fosfatos, fosfonatos y otros, todos ellos en disolventes de coordinación. Varios investigadores han obtenido partículas monodispersas con tamaños muy pequeños (1 - 2 nm), sin emplear condiciones de reacción drásticas (temperatura ambiente y presión de reacción de 1 - 3 bar). Un enfoque a partir de precursores organometálicos

para la síntesis de nanopartículas propuesto por Chaudret [34] ha demostrado ser una alternativa que proporciona buen control de la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas.

Los metales de transición se caracterizan por tener su capa de valencia  $p$  vacía, por lo tanto, forman complejos estables necesitan electrones cedidos o compartidos por los ligandos orgánicos. Las cetonas, por lo general aportan dos electrones, mientras que los dienos aportan 4 electrones, formando así los complejos de metales de transición [18].

**1.1.1.1 Uso de precursores organometálicos.** Este método consiste en remover los ligandos de un complejo organometálico bajo condiciones medias y con el mínimo de contaminantes, el mecanismo empleado en este tipo de síntesis se puede observar en la **Figura 3** [35]. Un complejo organometálico se conforma de uno o más átomos metálicos unidos a cierto número de ligandos orgánicos; estos ligandos pueden jugar un papel auxiliar, ayudando a estabilizar las nanopartículas, o activo, pues al ser hidrogenados liberan el átomo metálico. Además, los ligandos se pueden coordinar en la superficie metálica, ejerciendo una fuerte influencia en su reactividad. El precursor ideal es olefínico o poliolefínico, que pueda ser hidrogenado para liberar el átomo metálico y un alcano; este método de síntesis tiene la ventaja de producir partículas de superficie limpia, sin oxidar. O bien, se puede emplear un precursor en el cual un gas reactivo como el CO pueda desplazar el ligando orgánico para tener un intermediario inestable, que eventualmente se condense en partículas. Sin embargo, en este caso el CO puede permanecer en la superficie de la partícula y alterar su reactividad química [35].



**Figura 3.** Representación del método empleado para la síntesis de nanopartículas metálicas. (i) descomposición del precursor y nucleación, (ii) primer proceso de crecimiento, (iii) maduración o coalescencia, produciendo partículas de tamaño y forma controlados mediante la adición de estabilizantes, los cuales evitan la obtención de material en bulto.

**1.1.1.2 Reducción química de sales.** La síntesis de nanopartículas mediante reducción de sales se puede llevar a cabo mediante varios agentes reductores, como hidracina, ácido ascórbico, borohidruro de sodio, entre otros [36]. Mediante este método de síntesis se pueden variar parámetros como la temperatura y el tiempo de reacción, o emplear catalizadores, con la finalidad de controlar la morfología y tamaño de las nanopartículas, y se pueden agregar estabilizantes o surfactantes para recubrir las partículas y evitar su aglomeración [37].

**1.1.2 Aplicaciones.** Las nanopartículas tienen aplicaciones muy diversas en una gama de campos muy amplia. Por ejemplo, en el área de la medicina y la salud se emplea  $\text{Cu}_2\text{O}$  como fungicida, el  $\text{ZnO}$  y el  $\text{TiO}_2$  en protectores solares, la plata como antibacterial, los cerámicos en fotocátalisis (tratamiento de aguas). En ingeniería se utilizan gran variedad de nanopartículas en sensores químicos, en recubrimientos anticorrosivos o como inhibidores, en diversos polímeros para mejorar sus propiedades ópticas y/o mecánicas. En el campo de la energía, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , entre otras, se emplean en celdas solares; diversas nanopartículas metálicas soportadas en nanotubos de carbono o en carbón Vulcan se emplean en celdas de combustible; óxidos metálicos se emplean en automoción; y el cerio se usa en catalizadores ambientales.

Para lograr exitosamente la aplicación de la nanotecnología, es necesario que las dimensiones, pureza y química superficial de las nanopartículas estén bien definidas. Si se conocen bien estas propiedades, se pueden predecir y aprovechar sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas [13].

**1.1.2.1 Catalizadores y electrocatalizadores.** Los catalizadores son sustancias que se emplean para incrementar la velocidad de una reacción química. La electrocátalisis, hablando más específicamente, estudia reacciones heterogéneas donde existe una interfase electrodo/electrolito en la cual se lleva a cabo una transferencia de electrones, los electrocatalizadores se utilizan para aumentar la corriente de intercambio [38]. En estos sistemas, la función del electrocatalizador se puede definir por medio de parámetros como el potencial aplicado al electrodo, la concentración y temperatura del electrolito [39].

La acción de los electrocatalizadores se atribuye principalmente a modificaciones en la estructura o composición química de su superficie. Las nanopartículas son ideales para electrocátalisis debido a que presentan una elevada área superficial, es decir, una alta relación superficie/volumen, lo que se puede traducir en una mayor cantidad de sitios activos, que generan mayor adsorción de moléculas reactivas sobre la superficie. Así, pueden ser funcionalizadas con la adición de

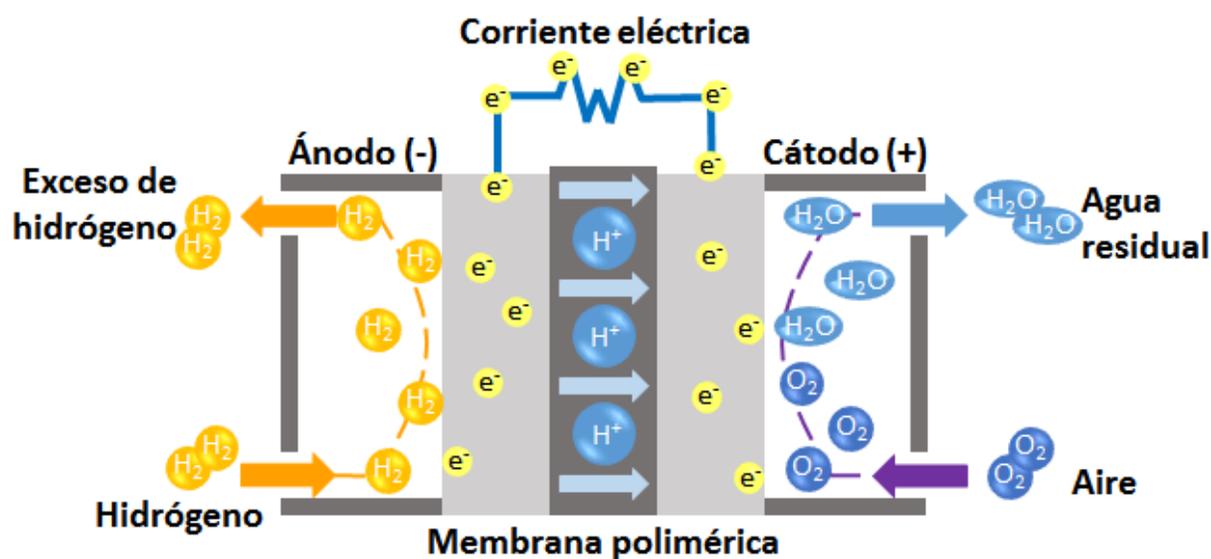
moléculas pequeñas o polímeros sobre su superficie. Estas características, las hacen interesantes en aplicaciones catalíticas. Los semiconductores, por ejemplo, en el intervalo de 1 - 10 nm presentan un corrimiento de su banda prohibida, que aumenta al disminuir el tamaño de la nanopartícula; esta propiedad los hace atractivos como fotocatalizadores.

## 1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible representan una fuente de energía viable, alternativa al uso de hidrocarburos, por ser fuentes “limpias”, ambientalmente hablando. Al no presentar emisiones de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , material orgánico volátil y gases de efecto invernadero, se disminuye el daño al ambiente, evitando contribuir al calentamiento global [32].

Las celdas de combustible son, esencialmente, celdas electroquímicas, cuya operación es básicamente la misma que la de una batería común, aunque a diferencia de la batería, se les suministra el combustible continuamente desde un almacenaje externo [40]. Son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Estas no se agotan y no requieren recargarse, pues producirán energía mientras se les suministre combustible. Aunque en la práctica, la corrosión y degradación de los materiales de la celda limitan su vida útil.

Su funcionamiento se basa en dos electrodos (**Figura 4**), un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito. En la parte anódica se alimenta el combustible, se ioniza y se oxida, perdiendo electrones. Los electrones se conducen mediante un circuito externo para aprovechar la electricidad



*Figura 4. Funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico.*

y los iones viajan a través del electrolito a la región catódica, donde reducen el oxígeno del aire y se produce agua, principalmente. A diferencia de las máquinas de combustión, cuya eficiencia se rige por el ciclo de Carnot, la eficiencia de las celdas de combustible se basa en las leyes de Faraday, que relacionan directamente la corriente producida con la cantidad de combustible consumido. Además, siendo la reacción electroquímica exotérmica, el calor desprendido puede ser utilizado, aumentando la eficiencia de la celda.

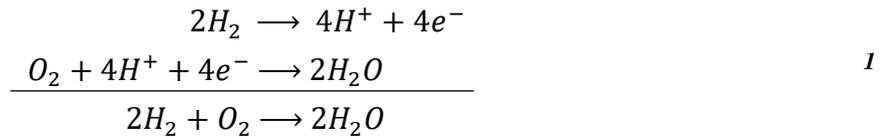
Existen diferentes tipos de celdas, de acuerdo a los electrolitos y combustibles utilizados, teniendo diferentes temperaturas de operación, que varían desde los 80 °C hasta los 1000 °C. En las celdas de alta temperatura, las reacciones de oxidación y reducción ocurren con mayor facilidad, mientras que las celdas de baja temperatura requieren el uso de electrocatalizadores [41]. En la **Tabla 1** [42] se describen los tipos de celdas de combustible que existen actualmente.

*Tabla 1. Tipos de celdas de combustible y sus características comunes.*

<b>Tipo</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Combustible</b>	<b>Ánodo</b>	<b>Cátodo</b>	<b>Electrolito</b>
<b>De ácido fosfórico</b>	200	Hidrógeno puro	Pt / C	Pt / C	Ácido Fosfórico en SiC
<b>De carbonato fundido</b>	600	Hidrógeno / Gas natural	Ni poroso	NiO poroso	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> en LiAlO <sub>2</sub> fundido
<b>De óxido sólido</b>	900 – 1000	Gasolina / Gas Natural	Cermet de Ni o Co con YSZ	Perovskitas de La dopadas con Sr o Se	Óx. de zirconio estabilizado con Óx. de Ytrio (YSZ)
<b>Alcalina</b>	80	Hidrógeno puro	Pt / C	Pt / C	KOH acuoso
<b>De Membrana de Intercambio Protónico</b>	60 – 90	Hidrógeno puro	Pt / C	Pt / C	Polímero ácido
<b>De Metanol Directo</b>	60 - 90	Metanol / Metanol acuoso	Pt / C	Pt / C	Polímero ácido

### 1.2.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

Las PEMFC's, también conocidas como celdas de electrolito de membrana polimérica, generan electricidad y calor mediante la conversión electroquímica del hidrógeno y el oxígeno en agua. Esta conversión se expresa mediante las reacciones de media celda de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno:



Se caracteriza porque los protones  $H^+$  son transportados del ánodo hacia el cátodo a través de una membrana polimérica compuesta típicamente de ácido perfluorosulfónico, como lo es el Nafion®. Dicha membrana, es la parte fundamental del ensamble de electrodos-membrana (MEA, *Membrane Electrode Assembly*), que además incluye una capa de catalizador, una capa gaseosa de difusión y una placa bipolar colectora de corriente [20]. Uno de los factores que más afecta el desempeño de las PEMFC's, es la degradación del MEA, la cual se atribuye principalmente a la degradación del catalizador catódico debido al alto voltaje, bajo pH y ambiente oxidante. El catalizador más usado es el Pt nanométrico, que gradualmente aumenta su tamaño tras largos tiempos de operación, reduciendo su área electroquímicamente activa, lo que resulta en una pérdida de eficiencia irreversible de la celda [43].

En cuanto a celdas de combustible de baja temperatura, la de hidrógeno es la mejor, desde un punto de vista energético, ya que tiene una producción de electrones por gramo de combustible ( $n/M_w = 0.995 e^- \text{ gmol}^{-1}$ ) y una energía específica teórica ( $32\ 802 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) superiores a las que se reportan para cualquier DLFC (*Direct Liquid-feed Fuel Cells*) [44].

**1.2.1.1 Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH).** En el ánodo de la celda ocurre la ROH, mediante la cual se producen los protones  $H^+$  que viajan a través de la membrana polimérica, y los electrones que viajan a través del circuito externo, para reaccionar con el  $O_2$  del aire. La cinética de la ROH es lo suficientemente rápida, de modo que requiere bajas cargas de catalizador para proporcionar corrientes altas [1].

**1.2.1.2 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).** En el cátodo de la celda, el oxígeno es reducido mediante la reacción con los protones y electrones provenientes del ánodo de la misma, produciendo agua. Siendo la cinética de la RRO en Pt menor que la ROH, se requiere una carga metálica en el catalizador hasta ocho veces mayor en el cátodo que en el ánodo para lograr un funcionamiento adecuado de la celda [1].

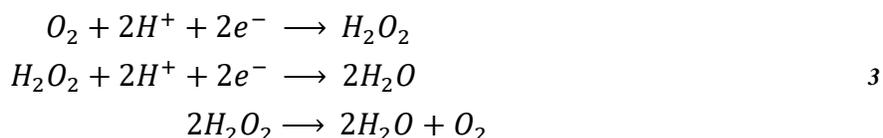
La importancia del estudio de la RRO se debe, no sólo a su cinética extremadamente lenta, sino a lo complejo de su mecanismo. Esta reacción tiene un alto sobrepotencial y un mecanismo de reacción complejo. Se han propuesto varios modelos cinéticos para la RRO, en solución acuosa, típicamente pueden ocurrir dos caminos [45] y [46]:

a) La ruta directa de reducción por 4 electrones:



En esta ruta, existen varias etapas, que involucran peróxido reducido como intermediario, aunque no se observa dicho intermediario en solución; teniéndose finalmente la reducción total del oxígeno a agua. Energéticamente hablando, es la ruta más deseable, con un potencial de reducción de  $E_{eq}^0 = 1.229 V_{ENH}$ . Sin embargo, es altamente irreversible, por lo que raramente se alcanza el potencial mencionado, sino un potencial mixto alrededor de 400 mV [47]. En esta ruta, el primer paso corresponde a la transferencia del primer electrón del catalizador a la molécula de oxígeno adsorbido en la superficie del electrodo, de acuerdo a la reacción  $(O_2)_{ads} + H^+ + e^- \longrightarrow (HO_2)_{ads}$ , que es el paso determinante de la velocidad de la reacción de reducción [48].

b) La ruta indirecta de reducción por pasos, que involucra al peróxido como intermediario:



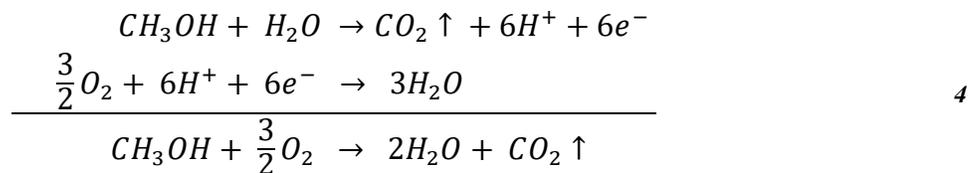
En este caso el potencial de equilibrio total es de  $E_{eq}^0 = 2.037 V_{ENH}$  [47]. Existen diversas posibilidades para la primera reacción del mecanismo: (i) la ruptura del enlace O-O al ser adsorbido en la superficie de Pt, (ii) la formación de un anión superóxido  $O_2^-$ , o (iii) la transferencia simultánea de un electrón y un protón  $H^+$  para formar  $H_2O$  [45]. Además, diversos autores han propuesto diferentes mecanismos de reacción detallados, que involucran distintos intermediarios y etapas elementales.

Dependiendo del material de electrodo, la RRO puede llevarse a cabo por la ruta directa o indirecta, así, en el Pt y el Pd, por ejemplo, predomina la ruta directa, mientras que en el carbón y algunos óxidos metálicos predomina la ruta indirecta [47].

**1.2.2 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC).** Las celdas de combustible de metanol directo son un tipo específico de celdas de combustible de membrana de intercambio protónico. Las primeras celdas, utilizaban ácido sulfúrico acuoso como electrolito y operaban a

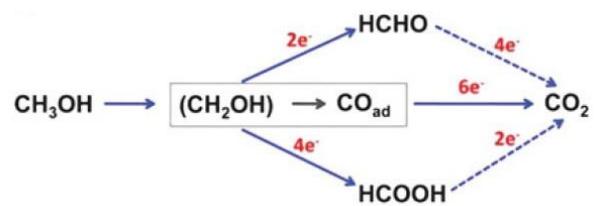
60 °C, pero en la década de 1980 se concluyó que utilizar un principio de diseño de celda *zero gap* representaba una mejora en la eficiencia de la celda, por lo que se sustituyó el electrolito por el Nafion® [40]. Como ocurre en las PEMFC's, el electrocatalizador más utilizado en este tipo de celda es el platino, aunque los estudios más recientes se han enfocado en el uso de nanopartículas de diversos metales. Entre los sistemas estudiados se encuentran las nanopartículas de Pt [23] y [49] y de Pt-Ru [49] sintetizadas mediante la reducción con borohidruro; Pd y PdNi sintetizadas mediante reducción química con ácido fórmico [24]; y Pt-Sn sintetizado mediante electrodeposición [25] como material de electrodo en la parte anódica de la celda, donde ocurre la ROM (Reacción de Oxidación de Metanol). Los electrocatalizadores tienen la función de modificar el potencial de la interfase, lo que determina la velocidad de la transferencia de carga (es decir, el intercambio de electrones) [47].

Las reacciones electroquímicas que ocurren en una celda de metanol directo son la oxidación de metanol en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo, siendo la reacción neta de la celda la que se muestra en la ecuación 4:



Su operación a bajas temperaturas, entre 50 – 100 °C, las hace atractivas para aplicaciones portátiles, como lo son teléfonos móviles, reproductores de música o computadoras personales. Aunque las DMFC's tienen la ventaja contra las celdas de hidrógeno de utilizar un combustible líquido, barato y más fácil de transportar y almacenar, que además tiene una densidad energética teórica alta; sin embargo, produce CO<sub>2</sub>, y su energía específica teórica es 1/3 de la energía específica teórica de una PEM [44].

**1.2.2.1 Reacción de Oxidación de Metanol (ROM).** El potencial de oxidación teórico del metanol es de  $E_a^0 = 0.02 V_{ENH}$ , siendo la fuerza electromotriz de la celda de metanol  $E_{eq}^0 = 1.2 V_{ENH}$ . La reacción de electro-oxidación de metanol ocurre mediante caminos paralelos, como se muestra en la **Figura 5** [50], varios mecanismos han sido propuestos, involucrando diversas especies intermedias. Teóricamente, la densidad energética del metanol es de 6 073 Wh kg<sup>-1</sup> [44], pero la eficiencia de la celda es de, aproximadamente, el 40% [50]. Esto se debe a la lenta cinética de la reacción anódica y la baja eficiencia de la reacción catódica, pues la solución de metanol puede traspasar la membrana hacia la parte catódica, disminuyendo la eficiencia de la reacción de reducción de O<sub>2</sub> [44].



**Figura 5.** Representación esquemática de los caminos paralelos para la electro-oxidación del metanol en un electrodo de Pt.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La síntesis de las nanopartículas de  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y$  y de Bi se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales, de la Universidad Iberoamericana, Ciudad de México. Mientras que los sistemas de  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y$  se sintetizaron en el *Laboratoire de Chimie de Coordination* (LCC) del *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS) en Toulouse, Francia.

### 2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Pd, Ni Y $\text{Pd}_x\text{Ni}_y$

**2.1.1 Materiales y reactivos.** Los precursores organometálicos empleados en las síntesis realizadas para el sistema bimetálico de  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y$  fueron Bis(1,5-ciclooctadieno) de níquel y Bis(dibenzilideneacetona) de paladio, ambos de Aldrich. Estos reactivos son sensibles al aire, por lo que se emplearon técnicas de Schlenk para trabajar con vacío y un gas inerte, con ayuda de un sistema como el que se muestra en la **Figura 6**. Este sistema consiste en una línea con una trampa, conectada a una bomba de vacío, y otra línea, también con su respectiva trampa, conectada a una fuente de gas inerte. El sistema empleado, tiene la posibilidad de conectar cuatro contenedores al mismo tiempo, cada uno con su llave individual para controlar la selección de la atmósfera en vacío o gas inerte.



*Figura 6. Línea de Schlenk.*

El estabilizante empleado fue Tetradecilamina (TDA) al 95 % de Aldrich, cuya elección se basó en los resultados de trabajos reportados anteriormente [18], [51] y [52] en los cuales se probaron diferentes estabilizantes, obteniendo buenos resultados con la TDA. El disolvente empleado para la síntesis de nanopartículas fue Tetrahidrofurano anhidro  $\geq 99.9$  % (THF) libre de inhibidores y, para los lavados, se empleó Pentano anhidro  $\geq 99$  %, ambos adquiridos de Sigma-Aldrich. Al igual que los precursores, los disolventes se trabajaron con técnicas de Schlenk, para mantener su condición anhidra.

Para mantener la atmósfera inerte necesaria en la aplicación de las técnicas de Schlenk, se empleó gas nitrógeno, y para la síntesis de las nanoestructuras el gas reactivo fue hidrógeno extra seco  $\geq 99.95$  %, ambos gases de INFRA. La síntesis se desarrolló en un reactor Fisher-Porter, diseñado para soportar presión de hasta 5 bar, con ayuda de una parrilla de temperatura y agitación. Los lavados y el secado de los coloides se realizaron en frascos Schlenk.

**2.1.2 Metodología de síntesis.** La síntesis de nanopartículas se realizó a partir del método de reducción y desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos. Se sintetizaron sistemas monometálicos de Ni y Pd, como referencia. El procedimiento de estas síntesis consistió en la adición de 1 g de los precursores  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (cod = ciclooctadieno) o  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (dba = dibenzilideneacetona), respectivamente, junto con el estabilizante TDA en una relación molar precursor-estabilizante 1:1.5, dentro de un reactor Fischer-Porter. La adición de los reactivos se realizó en atmósfera inerte, debido a la naturaleza higroscópica de los mismos. Posteriormente, se agregaron 60 ml del disolvente THF, con ayuda del sistema de Schlenk. Cada vez que se conecta algún contenedor al sistema, para asegurar la atmósfera de la conexión, se realizaron tres ciclos de barrido con vacío/nitrógeno. La reacción de síntesis del sistema monometálico de Pd se llevó a cabo presurizando el sistema con  $\text{H}_2$  a 3 bar, sin control de temperatura (ambiente), con agitación, durante 20 horas. La reacción de síntesis del sistema monometálico de Ni, se llevó a cabo controlando la temperatura en  $68 \pm 4$  °C, sin agitación, durante 20 horas. Para el control de temperatura se empleó un baño de aceite mineral.

La solución inicial de  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  tiene un color amarillo claro, originado por el color del precursor, el cual tiene un color amarillo brillante e intenso; una vez que la reacción ha concluido, el coloide presenta un color café muy oscuro (**Figura 7a**). La solución inicial de  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , por otro lado, presenta un color vino que vira a negro o café muy oscuro cuando la reacción ha concluido (**Figura 7b**).



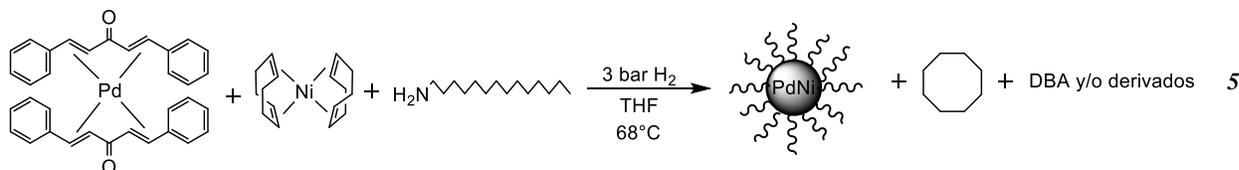
**Figura 7.** Cambios de coloración ocurridos durante la síntesis de nanopartículas de (a) Ni a partir de  $Ni(cod)_2$  y (b) Pd a partir de  $Pd(dba)_2$  en THF, estabilizadas con TDA.

Una vez obtenidos los sistemas monometálicos, se siguió la misma metodología de síntesis mezclando los dos precursores para obtener el sistema bimetálico deseado  $Pd_xNi_y$ . Cabe mencionar que en estas síntesis se pesó 1 g de la mezcla de los dos precursores utilizados, de acuerdo a la relación molar en cuestión. Se sintetizó una serie de partículas bimetálicas con diferentes relaciones molares de Pd/Ni (1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1) y se evaluó la influencia de dicha relación en la respuesta electroquímica de la electro-oxidación de metanol. Estas síntesis se realizaron sin agitación, en presencia de 60 ml de THF, controlando la temperatura en  $68 \pm 4$  °C, durante 20 horas.

Una vez concluida la reacción y a fin de confirmar la estabilización de las nanopartículas, se tomó una muestra de cada uno de los sistemas, las cuales posteriormente fueron caracterizadas mediante dispersión dinámica de luz y microscopía electrónica de transmisión (los sistemas de  $Pd_xNi_y$  estabilizados con 5 eq. de TDA y los sistemas de  $Pd_xRh_y$ ) como parte de la caracterización de las nanopartículas.

Posteriormente, se evaporó el solvente THF de las soluciones coloidales mediante vacío para concentrarlas hasta tener aproximadamente 5 ml de solución y fueron transferidas a un Schlenk y lavadas con pentano anhidro. Después de adicionar el pentano, las soluciones se dejaron reposar en un baño frío y el sobrenadante fue retirado con ayuda de una cánula. Durante el proceso de lavado se tuvieron dificultades para separar las nanopartículas del disolvente orgánico, pues el tiempo de precipitación fue demasiado largo. Para ayudar a acelerar la precipitación de las nanopartículas, se empleó pentano frío, al cual se transfirieron las soluciones coloidales durante los lavados. A cada sistema se le realizaron de tres a cinco lavados, según fuera necesario, hasta observar el sobrenadante claro, lo cual indica que los ligandos han sido eliminados. Las nanopartículas obtenidas se secaron en vacío hasta observar los polvos completamente secos. Una vez seco el producto, se puede proceder a la caracterización de las nanopartículas obtenidas.

El mismo procedimiento se repitió para realizar otra serie, una con relación molar precursor-estabilizante de 1:5; en la **Tabla 2** se encuentra un resumen de los sistemas de Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> /TDA sintetizados. La ecuación 5 representa la reacción química correspondiente a la síntesis de PdNi:



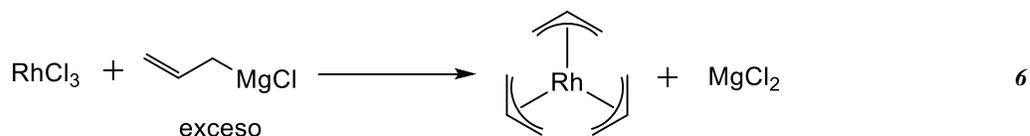
**Tabla 2.** Resumen de las síntesis realizadas para los sistemas de Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> estabilizados con 1.5 y 5 eq. de TDA con THF como disolvente.

Sistema	Clave	Pd(dba) <sub>2</sub> (g)	Ni(cod) <sub>2</sub> (g)	TDA (g)	THF (ml)	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)
Ni / TDA-1.5	LG-16	0	1	1.16	60	65.6 ± 4.3	20
PdNi / TDA-1.5	LG-18	0.68	0.32	0.75	60	67.9 ± 3.1	20
Pd <sub>2</sub> Ni / TDA-1.5	LG-10	0.81	0.19	0.67	60	61.6 ± 6.0	20
Pd <sub>3</sub> Ni / TDA-1.5	LG-19	0.86	0.14	0.64	60	70.6 ± 2.4	20
Pd <sub>4</sub> Ni / TDA-1.5	LG-12	0.89	0.11	0.62	60	68.5 ± 3.0	20
Pd <sub>5</sub> Ni / TDA-1.5	LG-13	0.91	0.09	0.61	60	68.2 ± 1.8	20
Pd / TDA-1.5	LG-21	0.591	0.0	0.329	60	N.C.	20
Ni / TDA-5	LG-29	0.0	1.552	7.305	90	68.0 ± 1.8	20
PdNi / TDA-5	LG-24	0.673	0.323	2.510	60	69.9 ± 5.5	20
Pd <sub>2</sub> Ni / TDA-5	LG-25	0.811	0.192	2.25	60	68.4 ± 4.9	20
Pd <sub>3</sub> Ni / TDA-5	LG-26	0.863	0.138	2.132	60	69.0 ± 3.5	20
Pd <sub>4</sub> Ni / TDA-5	LG-27	0.881	0.124	2.12	60	66.3 ± 3.8	20
Pd <sub>5</sub> Ni / TDA-5	LG-28	0.936	0.094	2.126	60	68.2 ± 2.0	20
Pd / TDA-5	LG-30	1.017	0.0	1.882	60	N.C.	20.3

## 2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Pd Y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>

**2.2.1 Materiales y reactivos.** En la síntesis de nanopartículas de Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> se emplearon como precursores tris(alil) de rodio sintetizado en el LCC-CNRS, mediante la metodología descrita por Hermann [53] (ecuación 6), y tris(dibenzilideneacetona) de paladio adquirida de Strem Chemicals. Los estabilizantes usados fueron hexadecilamina (HDA) al 98 % de Aldrich y Polivinilpirrolidona (Peso molecular: 40,000) de Sigma-Aldrich. El solvente para las dos síntesis fue tetrahidrofurano

anhidro libre de inhibidores y el solvente para los lavados pentano al 99 %, ambos de Carlo Erba. Dichos solventes fueron secados mediante una máquina de purificación MBraun MB SPS-800. El hidrógeno de reacción al 99.999 % fue adquirido de Alphagaz 1. Al igual que para la reacción de  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y$ , debido a la sensibilidad al aire de los reactivos, todos los procedimientos se llevaron a cabo bajo atmósfera de Ar, usando una caja de guantes o una línea de vacío y técnicas de Schlenk, y la síntesis se llevó a cabo en reactores Fischer-Porter. Para la síntesis del precursor de rodio, se emplearon Cloruro de rodio (III) hidratado de ABCR y Cloruro de alilmagnesio en solución 2.0 M en THF de Aldrich, además de THF y pentano como solventes.

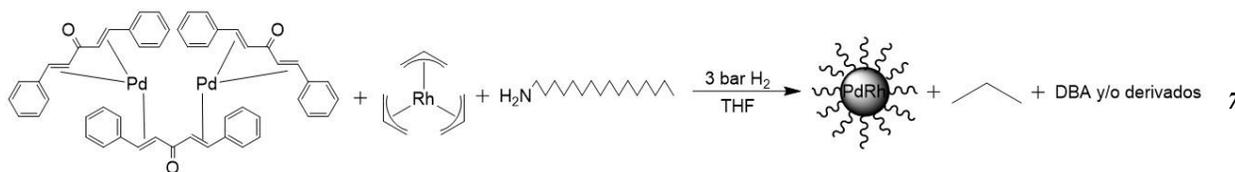


**2.2.2 Síntesis del precursor de rodio.** La síntesis del precursor de rodio se llevó a cabo en un matraz bola, disolviendo el  $\text{RhCl}_3$  en THF al 1 % peso/volumen, con agitación durante 30 min, hasta tener una solución homogénea. Posteriormente, el matraz se enfrió a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  mediante inmersión en un baño de etanol/nitrógeno líquido y se agregó el  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClMg}$  (en una relación de  $\text{RhCl}_3\text{-C}_3\text{H}_5\text{ClMg}$  de 1:10) gota a gota, manteniendo la agitación en la solución. Una vez que se agregó el cloruro de alilmagnesio, la solución viró a un color café. Después de que la reacción (Ecuación 6) se llevara a cabo durante la noche, se evaporó el THF mediante vacío y se lavó el producto con 100 ml de pentano, obteniendo una solución lechosa amarilla. Posteriormente, se filtró a través de una columna de sílice, para obtener una solución clara amarilla. El lavado se repitió una vez más para recuperar todo el producto posible. El pentano presente en la solución se evaporó mediante vacío y el polvo amarillo obtenido se purificó en un sublimador a  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . Una vez obtenidos los polvos sublimados, de un color amarillo intenso, se recuperaron en la caja de guantes y se reservaron en refrigeración dentro de la misma.

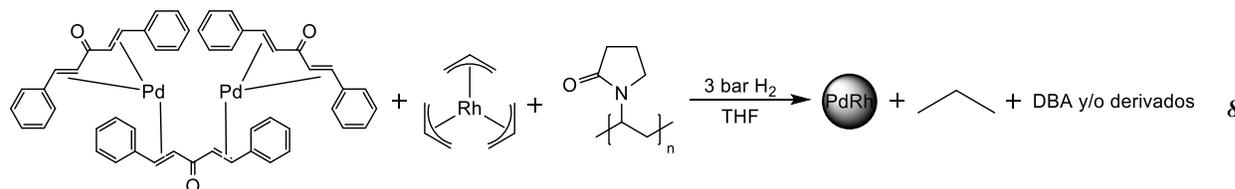
**2.2.3 Metodología de síntesis.** La síntesis, al igual que en el caso de  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y$ , se realizó a partir del método de reducción y desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos, con Pd monometálico como referencia. El procedimiento consistió en la adición de 0.15 g de los precursores  $\text{Rh}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$  y  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , en diferentes relaciones molares de Pd-Rh (2:8, 5:5 y 8:2), dentro de un reactor Fischer-Porter. El estabilizante, HDA, en una proporción molar de metal-estabilizante 1:5, se disolvió en THF, cuyo volumen fue definido para lograr una concentración de 5 mg de precursor por cada 1 ml de solvente, en un tubo Schlenk, hasta tener una solución clara.

Posteriormente, se transfirió la solución HDA/THF al Fischer-Porter enfriado por inmersión en un baño de etanol/nitrógeno líquido. Una vez que la solución de reacción se encontraba completamente homogénea, se eliminó el argón mediante vacío parcial y se presurizó el sistema con H<sub>2</sub> a una presión de 3 bar, sin control de temperatura (ambiente), con agitación, durante 20 horas. Concluido el tiempo de reacción, se tomaron muestras de cada sistema y se depositaron sobre una rejilla de cobre para posterior análisis mediante microscopía electrónica de transmisión.

Posteriormente, se evaporó el solvente THF de las soluciones coloidales mediante vacío hasta tener prácticamente un polvo seco, los cuales fueron lavados con pentano anhidro tres veces. Debido a las dificultades observadas para la precipitación de las nanopartículas, se evaporó el solvente de los lavados con vacío. Los sistemas obtenidos se pusieron a secar en vacío hasta observar los polvos completamente secos para su posterior caracterización. La ecuación 7 representa la reacción química que se llevó a cabo en esta síntesis.



El mismo procedimiento se repitió para realizar otra serie de síntesis de sistemas bimetalicos Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>, empleando PVP como estabilizante, en una proporción másica metal-PVP de 1:10, además de sintetizar el monometálico Pd como referencia. En este caso, la PVP se añadió directamente al reactor Fischer-Porter junto con los precursores y el THF (en la misma proporción que para las nanopartículas estabilizadas con HDA). La reacción química correspondiente se observa en la ecuación 8:



Todas las síntesis realizadas del sistema Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> se encuentran concentradas en la **Tabla 3**, con los dos estabilizantes probados; como se puede observar, no se sintetizó Rh monometálico para usar como referencia; sin embargo, esta síntesis ya ha sido estudiada en el grupo de trabajo del LCC-CNRS, por lo que el Rh monometálico que se empleará en las caracterizaciones electroquímicas fue proporcionado por dicho grupo y su síntesis se llevó a cabo de acuerdo a la misma metodología.

**Tabla 3.** Resumen de las síntesis realizadas para los sistemas de Pd<sub>3</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con diferentes cantidades de HDA y PVP (Rh/PVP = 10 % peso) en THF.

Sistema	Clave	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> (g)	Rh(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (g)	HDA (g)	PVP (g)	THF (ml)	Tiempo de reacción (h)
Pd / HDA-1 eq.	LLG-10	0.15	0.0	0.075	0.0	30	19
Pd / HDA-2 eq.	LLG-08	0.15	0.0	0.15	0.0	30	19
Pd / HDA-5 eq.	LLG-09	0.15	0.0	0.39	0.0	30	19
Pd / HDA-10 eq.	LLG-15	0.202	0.0	1.053	0.0	40	16
Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> / HDA-5 eq.	LLG-20	0.051	0.106	0.664	0.0	30	16
Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> / HDA-5 eq.	LLG-21	0.101	0.050	0.538	0.0	30	16
Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> / HDA-5 eq.	LLG-22	0.133	0.017	0.447	0.0	30	16
Pd / PVP	LLG-03	0.05	0.0	0.0	0.116	10	19
Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> / PVP	LLG-16	0.067	0.133	0.0	0.760	40	15
Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> / PVP	LLG-17	0.134	0.066	0.0	0.612	40	15
Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> / PVP	LLG-18	0.178	0.022	0.0	0.514	40	15

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

**2.3.1 Dispersión Dinámica de Luz.** Mediante DDL se determinó el diámetro de las partículas en solución. Los análisis se realizaron en el laboratorio de Análisis Instrumental 2 de la Universidad Iberoamericana en la Ciudad de México, con un equipo Zetasizer Nano ZSP modelo ZEN5600 de Malvern. Las mediciones se realizaron con un ángulo de 173° a una temperatura de 20 °C, con una fuente láser de He-Ne de 632.8 nm, utilizando una celda de vidrio. Se empleó como solvente Tetrahydrofurano ACS ≥ 99.0 % (con inhibidor BHT 250 ppm y/o libre de inhibidor) de Sigma-Aldrich para los sistemas base Pd estabilizados con aminas. Para los sistemas base Pd estabilizados con PVP se utilizó agua destilada como solvente. Los índices de refracción empleados en las mediciones de DDL se encuentran en la **Tabla 4**. En todos los casos se utilizó un coeficiente de absorción de 0.01.

**Tabla 4.** Índices de refracción empleados en las mediciones DLS.

Material	Índice de refracción
Paladio [54]	1.76
Níquel [54]	1.99
Rodio [55]	2.15
Tetrahydrofurano [56]	1.409
Agua [56]	1.330

### **2.3.2 Microscopía Electrónica y Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X.**

Para la determinación de la morfología, distribución y tamaño de partícula de los sistemas bimetálicos base Pd se utilizaron tanto MET, como MEB-EED.

Los sistemas de  $Pd_xRh_y$  se caracterizaron en un JEOL JEM 1400, trabajando con un voltaje de aceleración de 120 kV, y las imágenes de alta resolución con EED se obtuvieron en un JEOL JEM-ARM 200F trabajando con un voltaje de aceleración de 200 kV, ambos equipos pertenecientes al LCC-CNRS. La preparación de las muestras se realizó mediante el depósito de dos gotas del coloide obtenido sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono, una vez secas, las rejillas se pusieron a secar en alto vacío durante al menos 6 horas antes de llevarlas al MET.

Los sistemas de  $Pd_xNi_y$  se caracterizaron en un equipo JEOL JEM-ARM 200CF con cañón de electrones de cátodo frío, operando con un voltaje de aceleración de 200 kV, en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN en la Ciudad de México. La preparación de las muestras en este caso se llevó a cabo mediante la redisolución de unas gotas del coloide concentrado, en tetrahidrofurano, con ayuda de un baño ultrasónico, hasta obtener una solución diluida, con tonalidad prácticamente transparente. Posteriormente se depositaron dos gotas de la solución sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbono y se dejaron secar completamente antes de llevarlas al MET. La determinación del contenido metálico de estos sistemas se llevó a cabo mediante MEB-EED con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución Dual Beam Nova200 Nanolab equipado con un detector de rayos X SDD XFlash 6 | 30 de Bruker, trabajando con un voltaje de aceleración de 15 kV, en las instalaciones del laboratorio de Microscopía de la Universidad Iberoamericana en la Ciudad de México. La preparación de las muestras se realizó colocando una pequeña cantidad de pintura de plata sobre un soporte de aluminio, y agregando una mínima cantidad de polvos sobre la tintura fresca para tener adherencia, hasta secar completamente.

### **2.3.3 Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente.**

Para tener información respecto al contenido metálico de los polvos obtenidos de  $Pd_xRh_y$ , se utilizó EM-PAI, empleando un espectrómetro de masas Thermo Scientific iCAP 6300 DUO, con generador de plasma RF en estado sólido de 27.12 MHz, y una bomba de 3 canales y 2 rodillos, y un analizador Perkin Elmer 2400 Serie II para los análisis elementales, en las instalaciones del LCC-CNRS. La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante dilución de los polvos en agua regia, calculada para tener una concentración aproximada de metal de 5 ppm.

**2.3.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.** El seguimiento a la presencia del estabilizante en las muestras de los sistemas bimetálicos base Pd se realizó mediante la técnica de FTIR con un espectrómetro Spectrum One de Perkin Elmer en las instalaciones del CICATA Altamira. La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante la fabricación de pastillas a base de KBr, presurizadas con ayuda de un gato hidráulico a una presión de 20 - 25 MPa. Las mediciones se realizaron en modo transmitancia, de 4000 - 450  $\text{cm}^{-1}$ , promediando 15 lecturas en cada muestra.

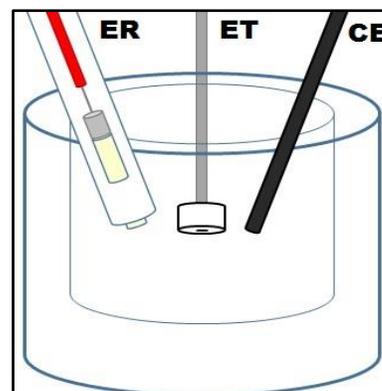
**2.3.5 Propiedades magnéticas.** La determinación de las propiedades magnéticas de los sistemas bimetálicos  $\text{Pd}_x\text{Rh}_y$  estabilizados con PVP se realizó con un magnetómetro de muestra vibrante VersaLab de Quantum Design en la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

## 2.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para el desarrollo de las técnicas empleadas en la caracterización electroquímica se fabricó el electrodo de trabajo empleando una barra de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, soportado en un tubo de politetrafluoroetileno. La probeta fue pulida con papel lija de carburo de silicio de diferentes granulometrías (1000, 1500 y 2000) para obtener una superficie de acabado espejo.

Por otra parte, se preparó una solución de nanopartículas y carbón Vulcan XC-72R, dispersas en una solución de etanol y Nafion® 117 (solución al ~5%) y se llevó a un baño ultrasónico durante 15 min, para asegurar la dispersión homogénea de las nanopartículas en la tinta. Para la preparación de las tintas de los sistemas estabilizados con aminas se empleó una relación másica 3:1 de nanopartículas-Vulcan, y para la solución en la que fueron dispersadas se utilizó una relación volumétrica 1:10 de Nafion®-etanol. Una vez obtenida la tinta homogénea deseada, se tomó una alícuota de 2  $\mu\text{l}$  que fue depositada sobre el carbón vítreo de la probeta fabricada, y se dejó secar a temperatura ambiente. Para los sistemas estabilizados con PVP, se preparó la tinta con una relación másica 3:1 de nanopartículas-Vulcan dispersas únicamente en etanol, y se depositó sobre el carbón vítreo. Una vez seca la tinta, se depositaron 2  $\mu\text{l}$  de Nafion® 117 para asegurar la adherencia.

Las técnicas electroquímicas se desarrollaron con un potenciostato/galvanostato/ZRA GAMRY Reference 600, que se encuentra en las instalaciones de CICATA-IPN Unidad Altamira, utilizando un montaje en una celda de vidrio de tres electrodos (**Figura 8**), empleando como electrodo de trabajo la probeta descrita anteriormente, un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra electrodo.



**Figura 8.** Arreglo de tres electrodos empleado para las pruebas electroquímicas realizadas, donde ER es el electrodo de referencia, ET el electrodo de trabajo y CE el electrodo auxiliar o contraelectrodo.

Previo a las pruebas electroquímicas, se llevó a cabo un proceso de limpieza y activación, consistente en ciclos de oxidación y reducción de la superficie hasta llegar a una estabilidad en la respuesta electroquímica. La limpieza consistió en cinco ciclos de voltametría con una velocidad de barrido de  $200 \text{ mV s}^{-1}$  y la activación en 50 ciclos con una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , ambas en una solución  $0.5 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  previamente desoxigenada mediante burbujeo con  $\text{N}_2$  durante al menos 30 min. Los rangos de potencial aplicados en cada sistema se presentan en la **Tabla 5** y fueron determinados de modo que se pudieran observar los picos característicos del material. La activación de los sistemas se realizó para aumentar las propiedades electrocatalíticas de los materiales, lo que se logra eliminando los óxidos, el oxígeno molecular y las impurezas que se puedan encontrar en la superficie del electrodo de trabajo.

**Tabla 5.** Potenciales de polarización aplicados a los sistemas en las voltametrías cíclicas de limpieza y activación de los sistemas estabilizados con HDA y PVP.

Sistema	Potencial vs. ECS (V)
Pd / HDA (1 eq.)	-0.50 a 1.50
Pd / HDA (2 eq.)	-0.50 a 1.30
Pd / HDA (5 eq.)	-0.50 a 1.00
Pd / HDA (10 eq.)	-1.00 a 2.00
$\text{Pd}_2\text{Rh}_8$ / HDA (5 eq.)	-0.50 a 1.60
$\text{Pd}_5\text{Rh}_5$ / HDA (5 eq.)	-0.50 a 1.50
$\text{Pd}_8\text{Rh}_2$ / HDA (5 eq.)	-0.40 a 1.30
Pd / PVP	-0.65 a 1.70
$\text{Pd}_2\text{Rh}_8$ / PVP	-0.50 a 1.50
$\text{Pd}_5\text{Rh}_5$ / PVP	-0.35 a 1.55
$\text{Pd}_8\text{Rh}_2$ / PVP	-0.40 a 1.40

La RRO se llevó a cabo en una solución 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con ayuda de sistema de disco-anillo rotatorio modelo 636 de la marca Princeton Applied Research Instrumentation (**Figura 9**), utilizando varias velocidades de rotación (200, 400, 800, 1200, 1600 y 2000 rpm), mediante polarización lineal con una velocidad de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .



*Figura 9.* Sistema de electrodo de disco-anillo rotatorio, modelo 636 de Princeton Applied Research, empleado para el estudio de la RRO.

### 3. RESULTADOS

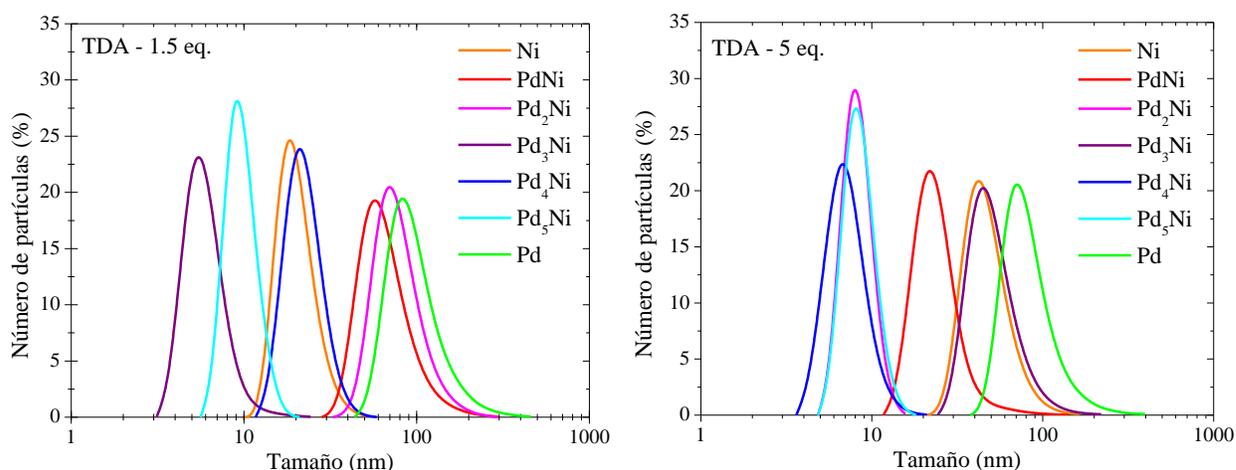
#### 3.1 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

##### 3.1.1 Nanopartículas de Pd, Ni y Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> estabilizadas con TDA

Mediante DLS se determinaron los tamaños de partícula hidrodinámicos expresados en número, así como los PDI (*PolyDispersity Index*) para los sistemas Pd, Ni y Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> sintetizados a partir de Pd(dba)<sub>2</sub> y Ni(cod)<sub>2</sub> estabilizados con 1.5 y 5 equivalentes de TDA, los cuales se muestran en la **Tabla 6**, y su representación gráfica corresponde a la **Figura 10**. A partir de estas figuras se puede apreciar en los datos que no se encontró alguna tendencia o relación entre el tamaño de partícula y la proporción molar de los metales. El mayor tamaño para las dos relaciones de estabilizante utilizadas corresponde a las nanopartículas de Pd, ya que éstas tienden a aglomerarse cuando se utilizan ligandos débiles y en bajas concentraciones, la coordinación del grupo funcional amino en la superficie metálica de la partícula (débil) permite la coalescencia de las partículas esféricas formadas inicialmente, obteniéndose así partículas de mayor tamaño. Resultados similares se han reportado en la síntesis de nanopartículas metálicas de Ru, Pt y Pd a partir de precursores organometálicos como son el Ru(cod)(cot) [cod=1,5-ciclooctadieno y cot=1,3,5-ciclooctatrieno], Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> y Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> [dba= dibenzilideneacetona], respectivamente [57].

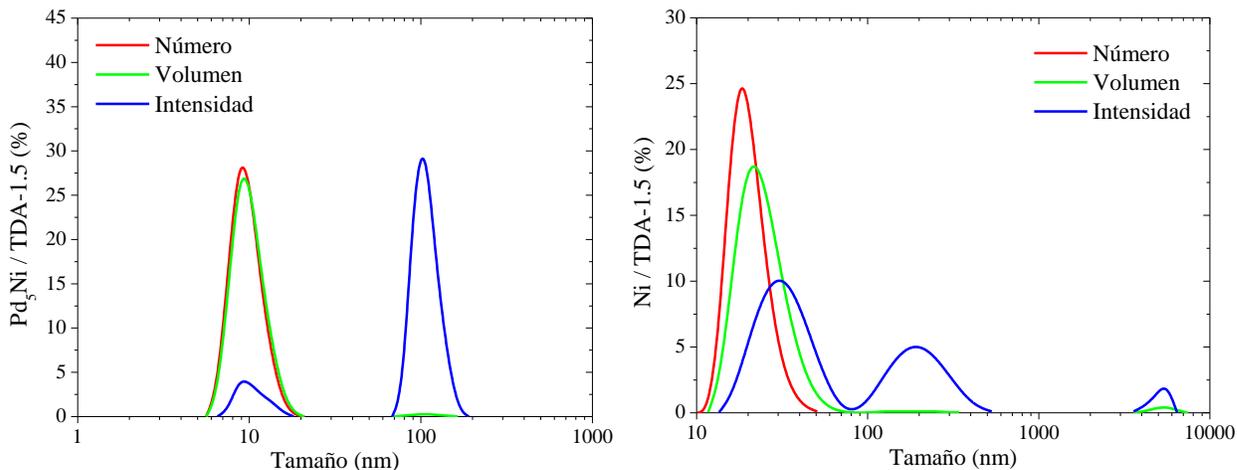
*Tabla 6. Tamaños de partícula hidrodinámicos e Índices de Polidispersidad de las nanopartículas de Pd, Ni y Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> estabilizadas con 5 eq. de TDA.*

Sistema	1.5 eq.		5 eq.	
	Tamaño	PDI	Tamaño	PDI
	hidrodinámico (nm)		hidrodinámico (nm)	
Ni	20.42	0.449	48.32	0.157
PdNi	68.47	0.315	24.79	0.254
Pd <sub>2</sub> Ni	80.63	0.318	8.30	0.377
Pd <sub>3</sub> Ni	6.07	0.172	52.82	0.276
Pd <sub>4</sub> Ni	22.63	0.369	6.904	0.473
Pd <sub>5</sub> Ni	9.72	0.591	8.537	0.226
Pd	100.90	0.266	86.08	0.357



**Figura 10.** Gráficas de los tamaños de partícula hidrodinámicos de los sistemas de  $Pd_xNi_y/TDA$  sintetizados a partir de  $Pd(dba)_2$  y  $Ni(cod)_2$  con (izq.) 1.5 eq. y (der.) 5 eq. de TDA, expresados en función del número.

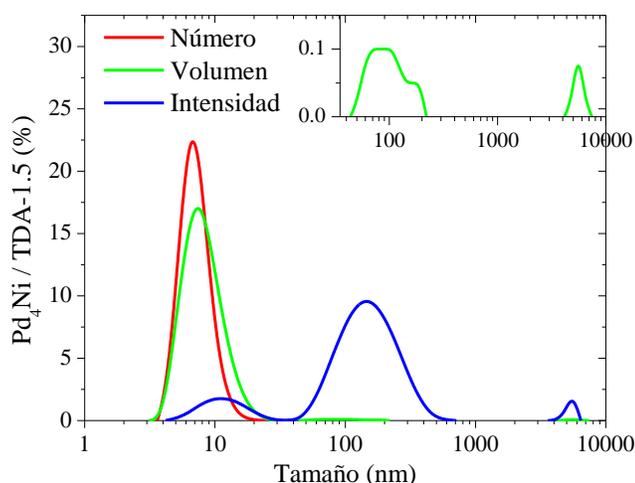
Los PDI de las muestras monomodales, es decir, altamente monodispersas, son  $< 0.05$ ; cuando se tiene  $0.5 < PDI < 0.7$  los resultados obtenidos mediante esta técnica pueden utilizarse con fines comparativos, pero si  $PDI > 0.7$  los datos obtenidos mediante esta técnica no se pueden considerar confiables [56]. Como se puede observar en la tabla, la mayoría de los PDI de las nanopartículas sintetizadas son menores a 0.5; sin embargo, algunos sistemas presentan un PDI muy alto ( $> 0.4$ ). Esto se explica por la presencia de dos poblaciones de partículas en la solución analizada, con diferencias entre ambas de hasta un orden de magnitud. Es importante mencionar que aunque en el análisis de partículas expresado en número no se observan dos distribuciones, la existencia de ellas se observa al graficar la distribución de tamaños en función del volumen y la intensidad, particularmente para los sistemas  $Pd_5Ni/TDA$  (1.5 eq.) y  $Ni/TDA$  (1.5 eq.), **Figura 11**.



**Figura 11.** Gráficas del tamaño de partícula hidrodinámico de los sistemas (izq.)  $Pd_5Ni/TDA$  y (der.)  $Ni/TDA$  sintetizados a partir de  $Pd(dba)_2$  y  $Ni(cod)_2$  con 1.5 eq. de estabilizante, expresados en función del número, volumen e intensidad.

Específicamente para el sistema Pd<sub>3</sub>Ni con 1.5 eq. de estabilizante, se observa que la mayor población se encuentra cercana a 9.6 nm, además de una población de ~103 nm. La misma situación ocurre con las nanopartículas de Ni con 1.5 eq. de TDA, que presentan un PDI de 0.449, donde se pueden observar tres poblaciones de partículas en los análisis por volumen e intensidad, En este caso los tamaños representativos se encuentran cercanos a 224 nm y 5200 nm.

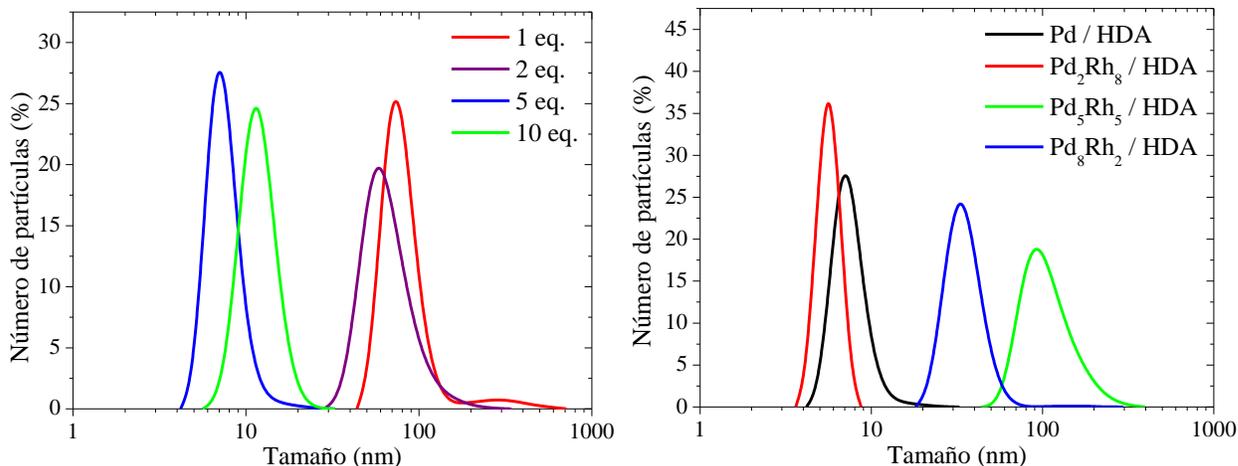
En el caso de la síntesis de nanopartículas de Pd<sub>4</sub>Ni estabilizadas con 5 eq. de TDA (**Figura 12**), se obtiene un PDI de 0.473, con tres poblaciones de partículas ubicadas en ~ 8, ~ 133 y ~ 5500 nm cuando se graficó en volumen y de ~ 12, ~ 164 y ~ 5430 nm cuando se analiza su intensidad. Estos valores son cercanos uno de otro y confirma la existencia de regiones en donde se podría intuir que no se estabilizaron correctamente las nanoestructuras, formando aglomerados.



**Figura 12.** Gráfica del tamaño de partícula del sistema Pd<sub>4</sub>Ni/TDA sintetizado a partir de Pd(dba)<sub>2</sub> y Ni(cod)<sub>2</sub> con 5 eq. de estabilizante, expresado en función del número, volumen e intensidad.

### 3.1.2 Nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con HDA

En el caso de los sistemas de nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con HDA, inicialmente se sintetizaron nanoestructuras de Pd estabilizadas con diferentes proporciones de estabilizante, para ver el efecto de la cantidad de estabilizante en el tamaño y dispersión de las partículas obtenidas. Se puede observar (**Figura 13**, izq.) que utilizando 5 y 10 eq. de HDA, la estabilización mejora considerablemente, obteniéndose nanopartículas de menor tamaño hasta un orden de magnitud, comparado con 1 y 2 eq.; además, el menor tamaño corresponde a las nanopartículas de Pd estabilizadas con 5 eq. de HDA. Por otra parte, de acuerdo a lo anterior, y considerando que en la síntesis de nanopartículas de Rh estabilizadas con HDA no se presentan diferencias significativas en tamaño de partícula y dispersión en presencia de 2 ( $6.26 \pm 2.29$  nm) y 5 eq. ( $6.03 \pm 1.75$  nm) de



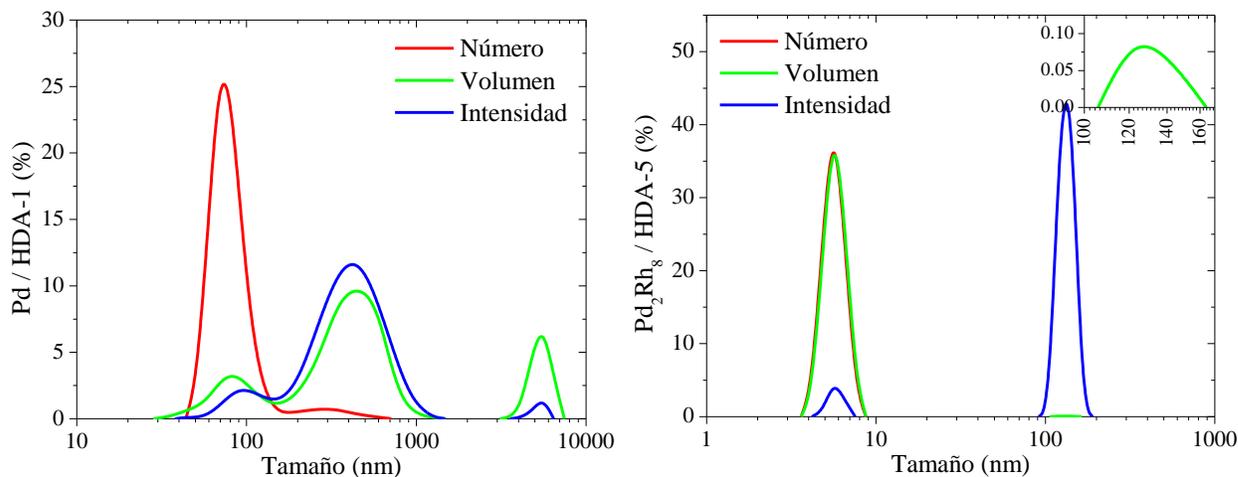
**Figura 13.** Gráficas de los tamaños de partícula hidrodinámicos de las nanopartículas de (izq.)Pd/HDA sintetizadas a partir de  $Pd_2(dba)_3$  en presencia de diferentes cantidades de estabilizante, y (der.) $Pd_xRh_y/HDA$  sintetizadas a partir de  $Pd_2(dba)_3$  y  $Rh(C_3H_5)_3$  en presencia de 5 eq. de HDA.

HDA, se procedió a sintetizar los sistemas bimetálicos de  $Pd_xRh_y$  con 5 eq. de HDA (**Figura 13**, der.). Los tamaños de partícula hidrodinámicos e Índices de Polidispersidad de todos los sistemas estabilizados con HDA se encuentran en la **Tabla 7**.

**Tabla 7.** Tamaños de partícula hidrodinámicos y PDI de las nanopartículas de Pd y  $Pd_xRh_y$  sintetizadas a partir de  $Pd_2(dba)_3$  y  $Rh(C_3H_5)_3$  en presencia de diferentes cantidades de HDA.

Sistema	HDA (eq.)	Tamaño	
		Hidrodinámico (nm)	PDI
Pd / HDA	1	80.4	0.435
Pd / HDA	2	61.74	0.188
Pd / HDA	5	6.98	0.229
Pd / HDA	10	13.51	0.273
$Pd_2Rh_8$ / HDA	5	5.27	0.775
$Pd_5Rh_5$ / HDA	5	121.5	0.218
$Pd_8Rh_2$ / HDA	5	30.91	0.269

Al igual que en los casos mencionados anteriormente, en los sistemas de nanopartículas estabilizadas con HDA se pueden observar dos poblaciones al revisar los resultados de intensidad y volumen de los sistemas con alto PDI. En el caso de Pd estabilizado con 1 eq. de HDA, se observan tres poblaciones de partículas con tamaños hidrodinámicos de  $\sim 430$  nm y  $\sim 5300$  nm (**Figura 14**, izq.). Mientras que para el sistema de  $Pd_2Rh_8$  con 5 eq. de HDA, la segunda población correspondiente a aglomerados de  $\sim 120$  nm de diámetro hidrodinámico (**Figura 14**, der.).



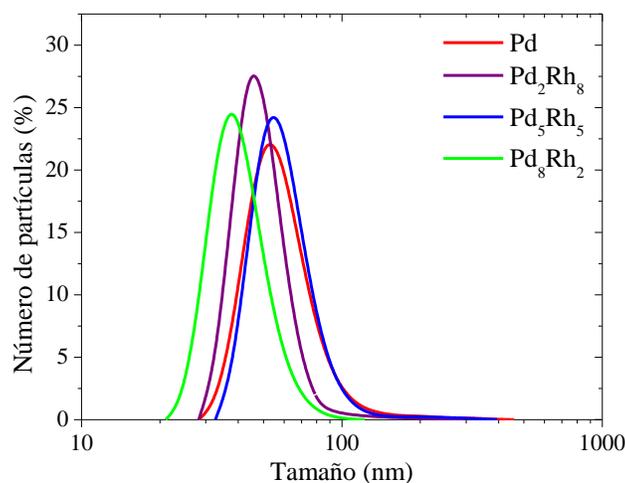
**Figura 14.** Gráficas del tamaño de partícula de los sistemas (izq.) Pd/HDA sintetizado con 1 eq. de estabilizante, y (der.) Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA sintetizado con 5 eq. de HDA, expresados en función del número, volumen e intensidad.

### 3.1.3 Nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con PVP

En la **Tabla 8** se presentan los tamaños de partícula hidrodinámicos y los PDI de las nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>, estabilizadas con PVP (Rh/PVP = 10 % peso), cuya representación gráfica se puede observar en la **Figura 15**. Los resultados muestran que los tamaños de partícula y los PDI obtenidos en ese sistema son muy altos. En este caso particular, dicha variación se atribuye a la aparente inestabilidad de los sistemas, ya que, aunque el PVP es soluble en agua, y durante las mediciones no se pudo observar la formación de sedimentos debido a la rapidez del análisis; al dejar las soluciones de Pd/PVP y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>/PVP en agua, durante un tiempo más prolongado (~ 20 min.), se pueden observar sedimentos. Esta inestabilidad de los sistemas ocasiona que la cantidad de partículas que dispersan la luz vaya disminuyendo en el transcurso de las mediciones y por lo tanto se presenten variaciones en las intensidades de luz detectada, obteniéndose mediciones que pueden resultar con un porcentaje de error importante.

**Tabla 8.** Tamaños de partícula hidrodinámicos y PDI de las nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> sintetizadas a partir de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> y Rh(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> en presencia de PVP (Rh/PVP = 10 % peso).

Sistema	Tamaño	
	Hidrodinámico (nm)	PDI
Pd	52.68	0.432
Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub>	45.93	0.489
Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub>	59.61	0.553
Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub>	35.93	0.591



**Figura 15.** Gráfica de los tamaños de partícula de los sistemas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>/PVP sintetizados a partir de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> y Rh(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> con una relación de metal-estabilizante del 10 % peso, expresados en función del número.

En resumen, se debe tener en cuenta que la polidispersidad de los tamaños de partícula hidrodinámicos de los sistemas analizados mediante esta técnica depende de la adecuada preparación de las muestras, así como de la dispersión de los sistemas en el medio (acuoso u orgánico). Cabe mencionar que los tamaños de partícula que se obtienen mediante DLS consideran modelos de morfología, razón por la cual la técnica pierde confiabilidad cuando la morfología de las partículas es diferente. Con el fin de confirmar los tamaños de partícula obtenidos mediante DLS, las muestras fueron analizadas mediante MET.

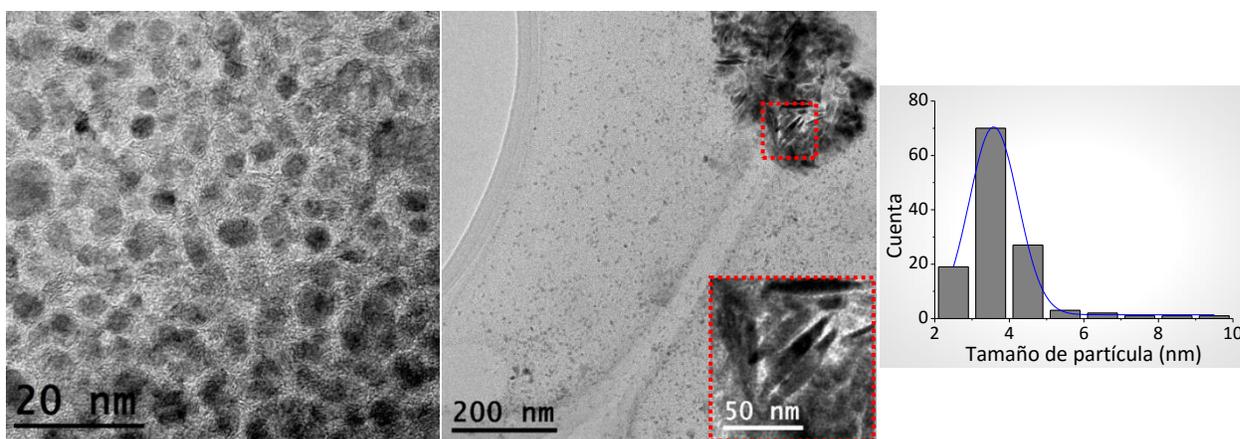
### 3.2 MICROCOPIA ELECTRÓNICA Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

Para confirmar la morfología, dispersión y tamaño de partícula de las nanoestructuras sintetizadas se obtuvieron micrografías TEM de los sistemas de Pd, Ni y Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>, sintetizados en presencia de TDA y los sistemas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>, sintetizados en presencia de HDA y PVP. En todos los casos, a menos que sea indicado diferente, se realizó la medición de 180 - 300 partículas individuales con ayuda del software de procesamiento de imágenes ImageJ en diferentes regiones de la muestra analizada. Los tamaños de partícula se reportan como el tamaño promedio ± la desviación estándar. Cabe mencionar que las micrografías que se muestran en las figuras son representativas de cada sistema y no corresponden a toda la región en la que se realizó la medición de tamaños de partícula.

### 3.2.1 Nanopartículas de Pd, Ni y Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> estabilizadas con TDA

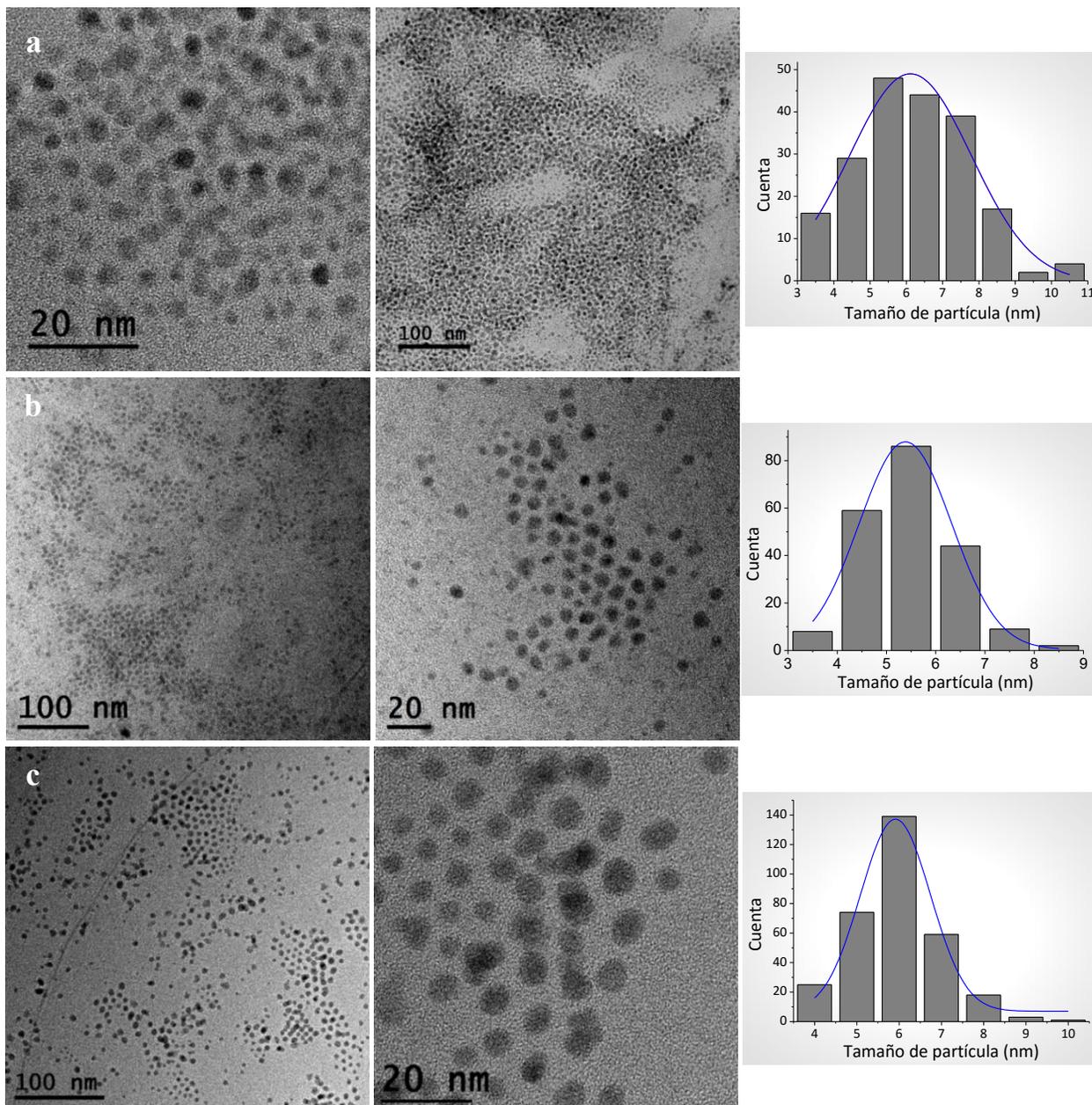
De las nanoestructuras de Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> sintetizadas en presencia de TDA se seleccionaron muestras que se consideraron representativas, correspondientes a los sistemas estabilizados con 5 eq., considerando que en estos sistemas se obtendría la mejor estabilización de las nanoestructuras, así como mejor distribución de tamaños de las mismas. Esta consideración fue soportada con trabajos anteriores, en los que se reporta que durante la síntesis de nanopartículas de Pd estabilizadas con aminas se alcanzan tamaños de partícula menores al incrementar la cantidad de estabilizante, mientras que con bajas cantidades se generan aglomerados [52].

La **Figura 16** corresponde a las nanopartículas monometálicas de Ni/TDA (5 eq.), sistema en el cual se obtuvo, de un conteo de 130 partículas, un tamaño promedio de  $3.6 \pm 1.3$  nm, como se muestra en el histograma de la misma figura. Es claro que existen dos regiones en el área analizada, zonas en donde se obtiene una alta dispersión de partículas semiesféricas con apariencia esponjosa, y regiones de aglomerados. En esta última región se aprecian nanoestructuras con forma de barras de tamaños entre 22-74 nm. Esto ya ha sido observado con anterioridad en nanopartículas de Ni sintetizadas en presencia de HDA, obteniéndose nanopartículas sin morfología definida y algunas nanobarras con bajas concentraciones de HDA (1 eq.), y favoreciéndose la morfología de barras con algunas partículas de morfología trigonal al aumentar la concentración de HDA (10 eq.) [58]. Además, Jun y colab. reportaron que la HDA no sólo funciona como ligando estabilizante, sino que además es un controlador de morfología, pues promueve el crecimiento de las semillas en una dirección preferencial, en síntesis de nanopartículas de CdS mediante descomposición térmica [59].

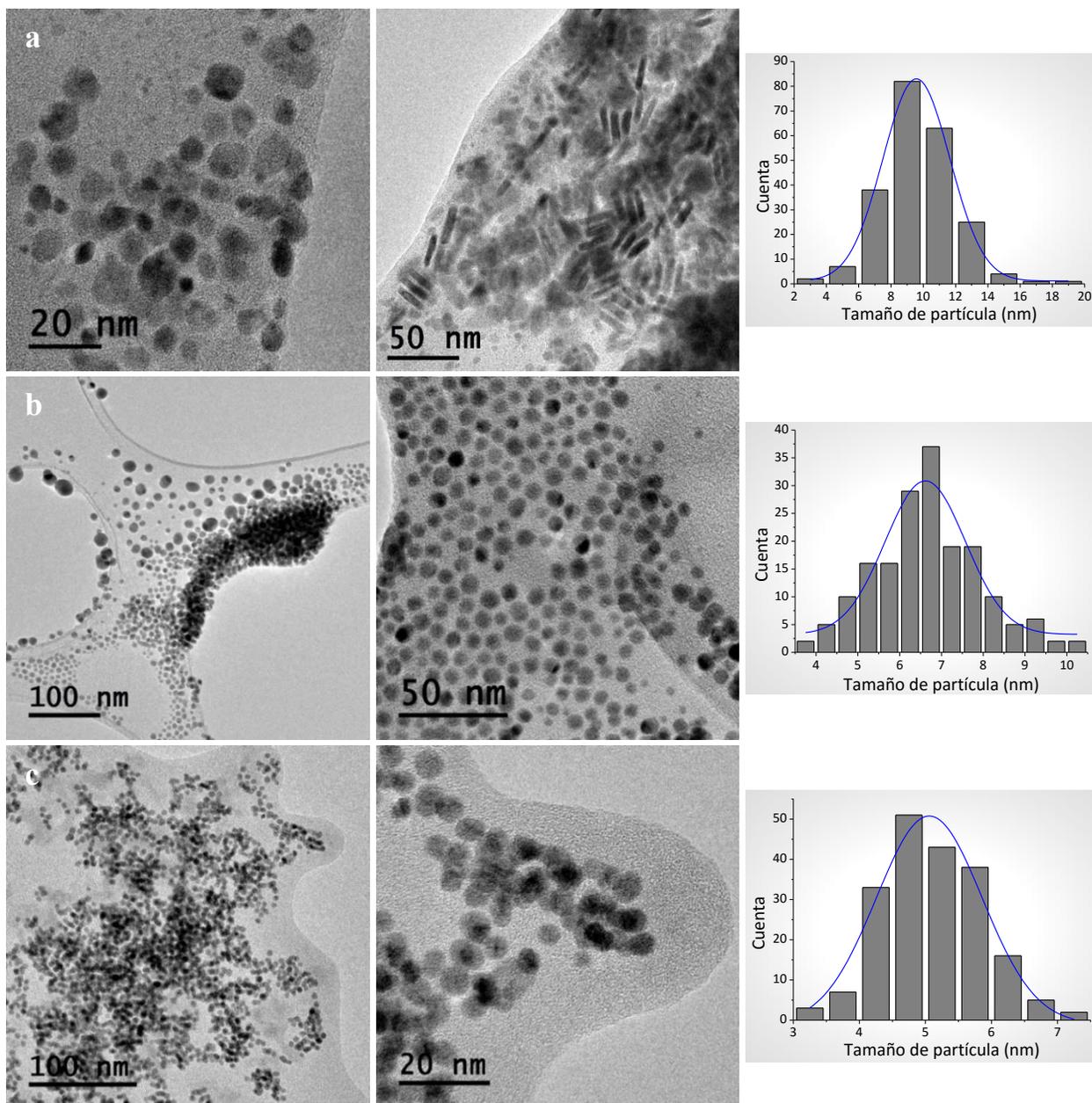


**Figura 16.** Micrográficas TEM de las nanopartículas de Ni sintetizadas a partir de Ni(cod)<sub>2</sub> y estabilizadas con 5 eq. de TDA en THF, e histograma de distribución de tamaño de partícula correspondiente.

En las **Figura 17-18** se presentan las micrografías de las nanoestructuras de  $\text{Pd}_x\text{Ni}_y$ , sintetizadas en presencia de 5 eq. de TDA. Se observa que, a excepción de la relación  $\text{Pd}_4\text{Ni}$ , en donde se observa una combinación de partículas esféricas, y nanobarras de mayor tamaño (23 - 31 nm), es decir, regiones de aglomerados y zonas con alta dispersión; en todas las demás composiciones se favorece la estabilización de nanoestructuras semiesféricas.



**Figura 17.** Micrografías TEM de las nanopartículas de (a)  $\text{PdNi}$ , (b)  $\text{Pd}_2\text{Ni}$ , y (c)  $\text{Pd}_3\text{Ni}$  sintetizadas a partir de  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  y  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  en THF, en presencia de 5 eq. de TDA, e histogramas de distribución de tamaños de partícula correspondientes.



**Figura 18.** Micrografías TEM de las nanopartículas de (a)  $Pd_4Ni$ , (b)  $Pd_5Ni$ , y (c)  $Pd$  sintetizadas a partir de  $Pd(dba)_2$  y  $Ni(cod)_2$  en THF, en presencia de 5 eq. de TDA, e histogramas de distribución de tamaños de partícula correspondientes.

Los tamaños de partícula varían entre  $5.4 \pm 1.9$  y  $9.6 \pm 4.1$  nm, como se puede observar en la **Tabla 9**, acordes a los reportados para nanopartículas de  $Pd_xNi_y$ , sintetizados mediante esta metodología a partir de  $Ni(cod)_2$  y  $Pd_2(dba)_3$  en tolueno, estabilizadas con HDA; sin embargo la dispersión de las nanopartículas no mejoró respecto a la reportada [18]. No existe una relación entre la razón molar de Pd:Ni presente en el sistema y el tamaño de partícula obtenido. Es importante resaltar que el estabilizante utilizado, así como la cantidad presente del mismo, no evita que exista cierta tendencia a aglomerarse, estas regiones son más notorias cuando se incrementa la cantidad de Pd en la

aleación bimetálica. Las nanopartículas de Pd tienen forma semiesférica de  $5.1 \pm 1.6$  nm, y presentan la misma tendencia a aglomerarse que las nanopartículas bimetálicas.

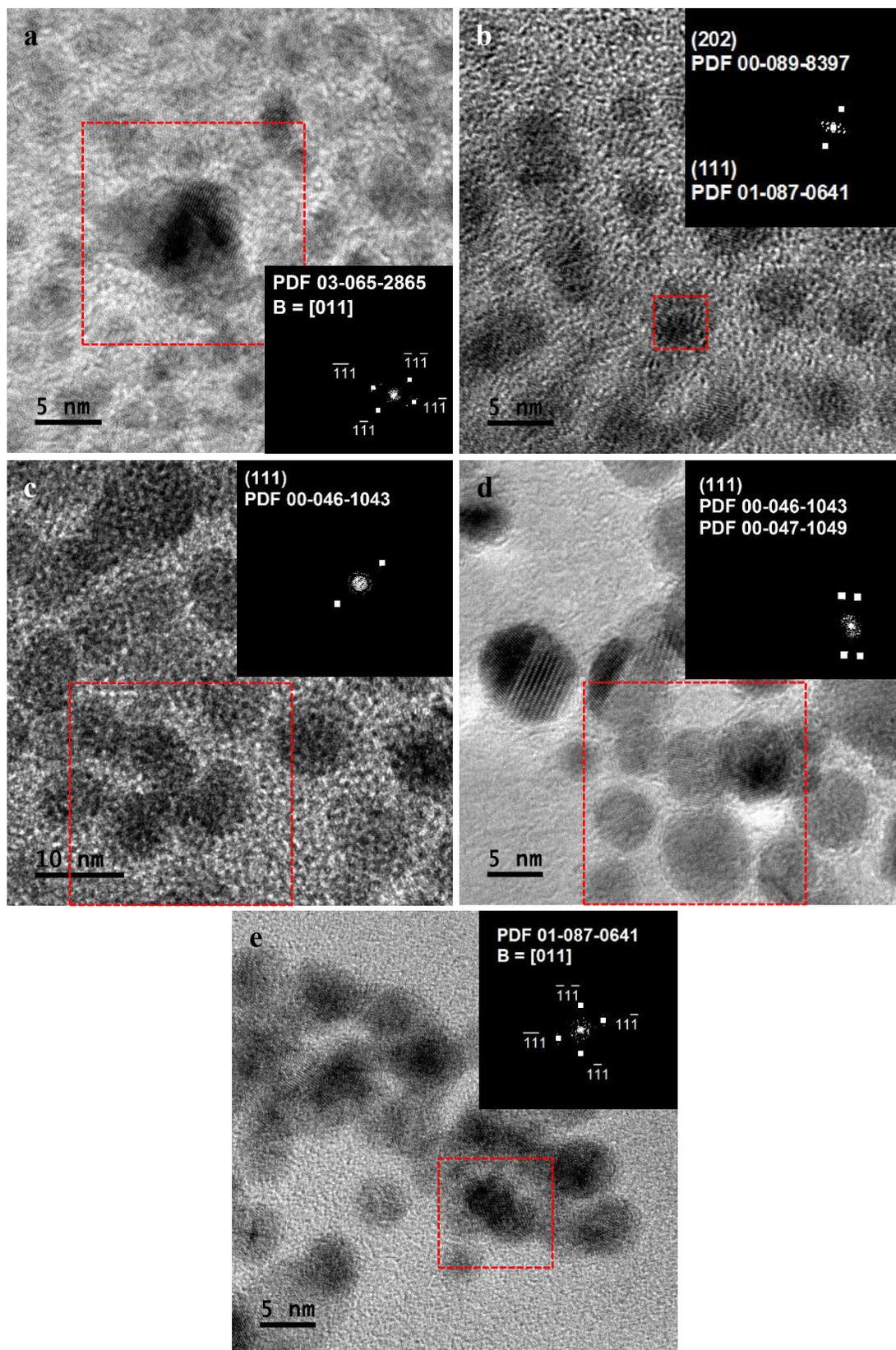
**Tabla 9.** Tamaños de partícula de los sistemas de  $Pd_xNi_y$  estabilizados con 5 eq. de TDA, obtenidos a partir de imágenes TEM.

Sistema	Tamaño de partícula (nm)
Ni	$3.6 \pm 1.3$
PdNi	$6.1 \pm 3.4$
Pd <sub>2</sub> Ni	$5.4 \pm 1.9$
Pd <sub>3</sub> Ni	$5.9 \pm 1.7$
Pd <sub>4</sub> Ni	$9.6 \pm 4.1$
Pd <sub>5</sub> Ni	$6.6 \pm 1.9$
Pd	$5.1 \pm 1.6$

El patrón de difracción de puntos de los sistemas Pd/TDA, PdNi/TDA, Pd<sub>4</sub>Ni/TDA, Pd<sub>5</sub>Ni/TDA y Ni/TDA se obtuvo mediante el software DigitalMicrograph. Para el Ni (**Figura 19a**) se identificaron cuatro puntos, con distancias  $d_1 = 2.093$  Å y  $d_2 = 2.065$  Å. Estos puntos fueron asignados a la familia de planos (111) del Ni fcc ( $2.03458$  Å, PDF 03-065-2865). La diferencia que se observa entre las distancias  $d_1$  y  $d_2$ , así como de estas respecto a la distancia interplanar reportada en la carta cristalográfica, se atribuye al error en la medición. En el sistema PdNi/TDA (**Figura 19b**) se identificaron los puntos con  $d = 2.305$  Å, para el cual se encontraron dos posibles asignaciones: i) familia de planos (-202) del NiO<sub>2</sub> monoclinico ( $2.2971$  Å, PDF 00-089-8397), y ii) familia de planos (111) del Pd fcc ( $2.28515$  Å, PDF 01-087-0641). La presencia del NiO<sub>2</sub> en la muestra se atribuye a la oxidación parcial de las nanopartículas, debido a que los productos no fueron almacenados bajo atmósfera inerte.

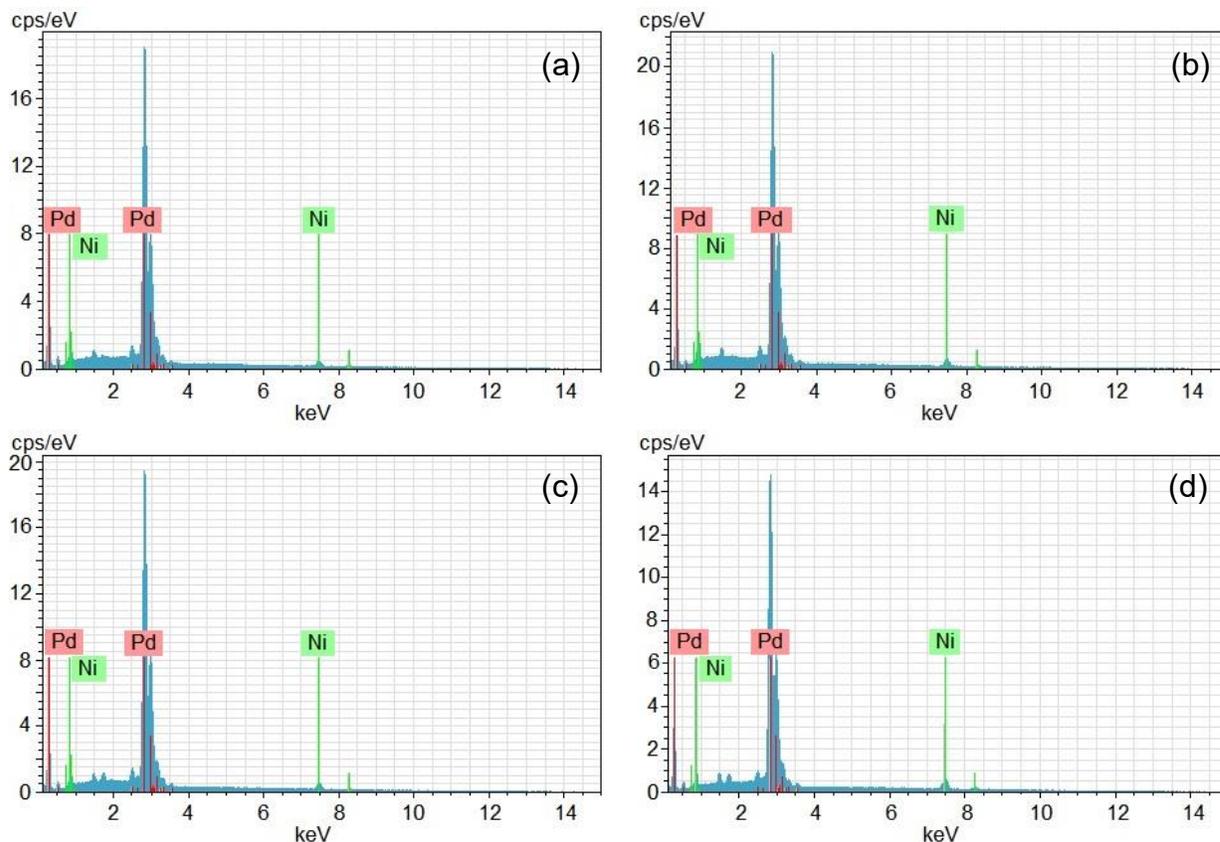
En las nanopartículas de Pd<sub>4</sub>Ni (**Figura 19c**) se identificaron los puntos con  $d = 2.234$  Å asignados al Pd fcc ( $2.245$  Å, PDF 00-046-1043). En el sistema Pd<sub>5</sub>Ni (**Figura 19d**) se observan los puntos  $d_1 = 2.267$  Å y  $d_2 = 2.439$  Å. Debido a que en el área seleccionada para la obtención del patrón de difracción se incluyen varias partículas, se atribuyeron estos puntos a dos cartas diferentes, una correspondiente a los planos (111) del Pd fcc ( $2.245$  Å, PDF 00-046-1043), y la segunda a los planos (111) del NiO ( $2.4120$  Å, PDF 00-047-1049).

Finalmente, para las nanopartículas de Pd/TDA (**Figura 19e**), se identificaron dos pares de puntos con distancias  $d_1 = 2.271$  Å y  $d_2 = 2.284$  Å, que corresponden a la familia de planos (111) del Pd fcc ( $2.28515$  Å, PDF 01-087-0641).



**Figura 19.** Micrografías TEM de nanopartículas de (a) Ni/TDA, (b) PdNi/TDA, (c) Pd<sub>4</sub>Ni/TDA, (d) Pd<sub>5</sub>Ni/TDA y, (e) Pd; sintetizadas en THF con 5 eq. de TDA, y patrones de difracción de puntos correspondientes.

La composición química de estos sistemas bimetálicos se analizó mediante MEB-EDS (**Figura 20**). En los espectros de energías dispersivas obtenidos se observa una señal alrededor de 1.5 keV que corresponde al portamuestras de aluminio empleado ( $K_{\alpha} = 1.4865$  keV), adherida con una pintura de plata ( $L_{\alpha} = 2.98126$  keV). La señal de la plata se mezcla con la del Pd ( $L_{\alpha} = 2.83595$  keV) en todas las muestras. La señal que se observa alrededor de 1.75 keV en los espectros de Pd<sub>4</sub>Ni y Pd<sub>5</sub>Ni, corresponde al Si ( $K_{\alpha} = 1.73968$  keV) presente en la aleación de aluminio que se empleó como soporte.



**Figura 20.** Espectros de energías dispersivas de rayos x, obtenidos mediante MEB, de las muestras de (a)PdNi, (b)Pd<sub>3</sub>Ni, (c)Pd<sub>4</sub>Ni y (d)Pd<sub>5</sub>Ni sintetizadas en THF y estabilizadas con 5 eq. de TDA.

En la **Tabla 10** se muestran los resultados del análisis químico que determinó el contenido metálico de los sistemas bimetálicos de Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>, los cuales corresponden al promedio del análisis realizado en dos o tres áreas seleccionadas aleatoriamente. Como se observa en los resultados, el sistema Pd<sub>5</sub>Ni es el único en el que se obtuvo una relación en porcentaje atómico de Pd-Ni acorde a lo esperado; sin embargo, en el resto de los sistemas se puede observar que el contenido de Pd real fue mayor a lo que se esperaba teóricamente. Esto se atribuye a la diferencia que existe entre la cinética de descomposición del Ni(cod)<sub>2</sub> y el Pd(dba)<sub>2</sub>, así el precursor Pd(dba)<sub>2</sub> se descompone

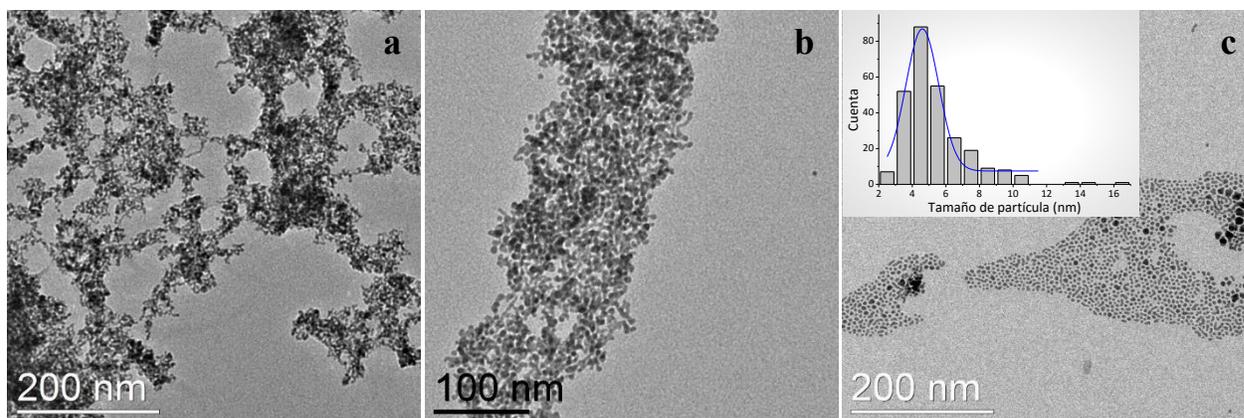
más rápido, por lo que es probable que la liberación de los átomos de Ni de su esfera de coordinación se lleve a cabo más lentamente, quedando distribuidas aleatoriamente en las partículas.

**Tabla 10.** Relación del contenido metálico en porcentaje atómico de los sistemas Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>, estabilizados con 5 eq. de TDA, determinado mediante SEM-EDS.

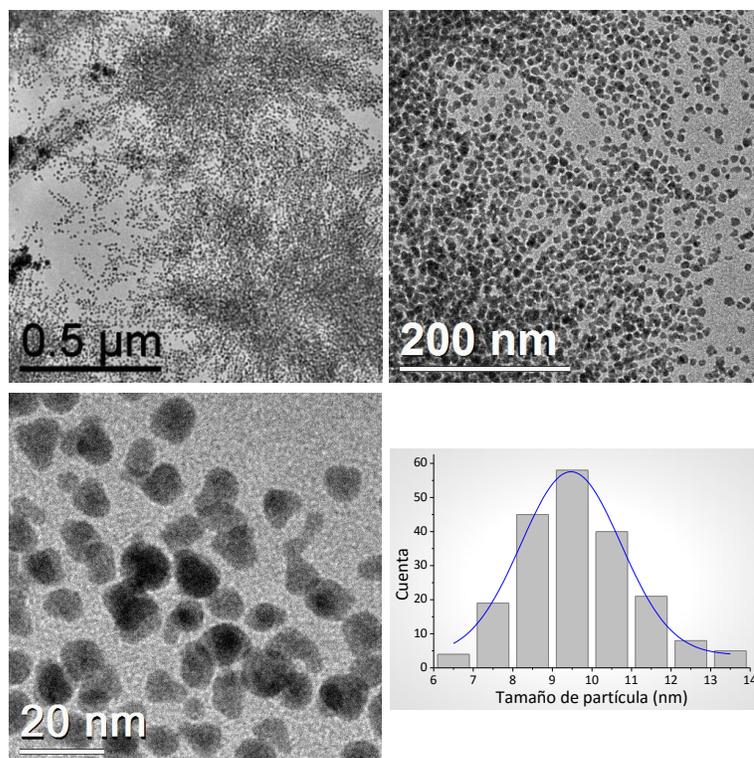
Sistema	Resultados teóricos		Resultados reales	
	Pd	Ni	Pd	Ni
	(% atómico)	(% atómico)	(% atómico)	(% atómico)
PdNi	50.00	50.00	88.97	11.03
Pd <sub>2</sub> Ni	66.67	33.33	NR	NR
Pd <sub>3</sub> Ni	75.00	25.00	85.13	14.87
Pd <sub>4</sub> Ni	80.00	10.00	90.55	9.45
Pd <sub>5</sub> Ni	83.33	16.67	84.45	15.55

### 3.2.2 Nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con HDA

Las nanopartículas de Pd/HDA que se sintetizaron empleando 1, 2, 5 y 10 eq. de HDA se presentan en la **Figura 21**. Los sistemas sintetizados en presencia de 1 y 2 eq. de HDA muestran aglomeraciones de partículas esféricas y formas alargadas, con un ancho de 3.0 - 5.5 nm en el caso del sistema estabilizado con 1 eq. de HDA, y de 4.7 - 5.9 nm en el caso del sistema de Pd con 2 eq. de HDA, y longitudes variables difíciles de determinar debido a la aglomeración en ambos casos. Estudios previos sugieren que este tipo de morfologías se deben a que el estabilizante HDA es un ligando débil que funciona como un molde o *template* suave, favoreciendo la formación de nanoestructuras alargadas, que resultan de la coalescencia de partículas esféricas, como se ha reportado en sistemas de Pt en presencia de HDA [60] y [61]. Al aumentar la cantidad de



**Figura 21.** Micrografías TEM de nanopartículas de Pd sintetizadas a partir de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> en THF, estabilizadas con (a) 1 eq., (b) 2 eq. y (c) 5 eq. de HDA.

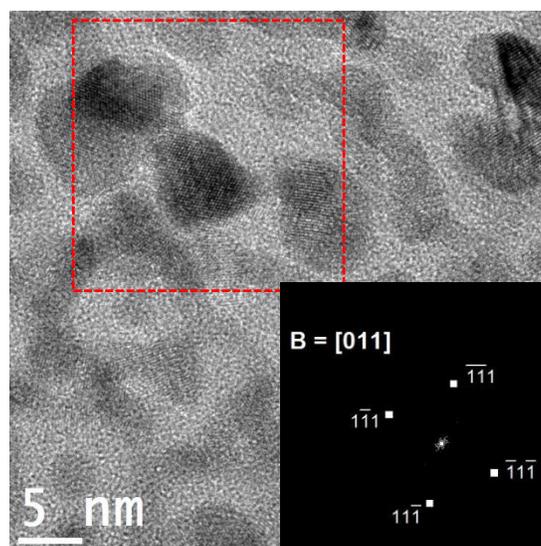


**Figura 22.** Micrografías TEM de nanopartículas de Pd sintetizadas a partir de  $Pd_2(dba)_3$  en THF, estabilizadas con 10 eq. de HDA y su histograma de distribución de tamaños correspondiente.

estabilizante a 5 eq., se pueden distinguir nanopartículas definidas de  $4.6 \pm 2.0$  nm con partículas de hasta 16 nm, con tendencia a agruparse. La dispersión de las nanoestructuras de Pd estabilizadas con HDA y la definición en morfología mejoran considerablemente al utilizar 10 eq., y presentan tamaños de partícula promedio de  $9.5 \pm 2.5$  nm (**Figura 22**).

La obtención de Pd se corroboró mediante la obtención del patrón de puntos de difracción de electrones del sistema de Pd estabilizado con 5 eq. de HDA (**Figura 23**). El patrón obtenido corresponde a la familia de planos (111), con eje de zona [011], donde se observan distancias  $d_1 = 2.25$  y  $d_2 = 2.299$ . Ambas distancias pueden ser atribuidas al Pd fcc por las cartas PDF 01-087-0641 ( $2.28515 \text{ \AA}$ ) y PDF 00-046-1043 ( $2.245 \text{ \AA}$ ).

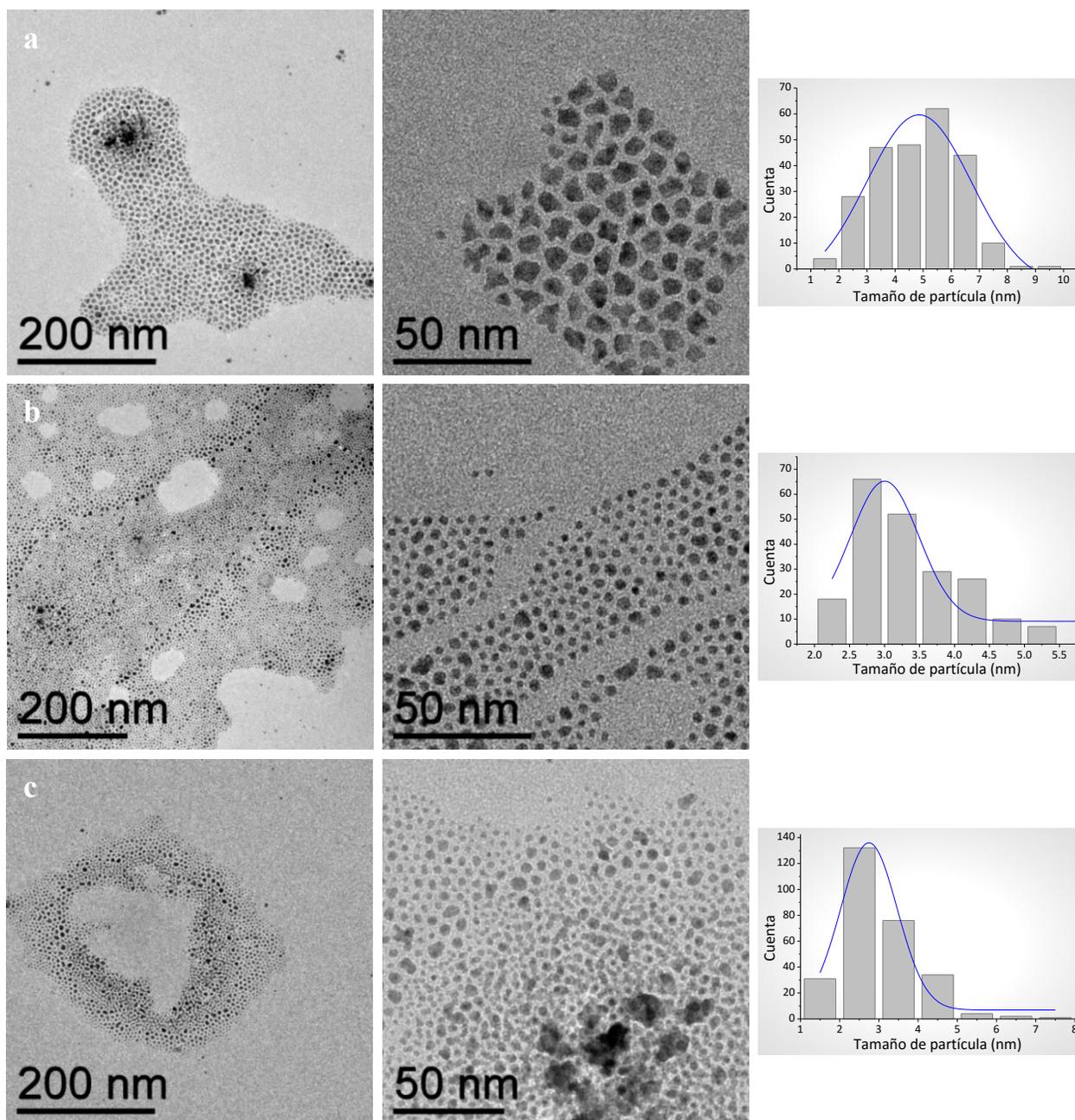
De acuerdo a los resultados anteriores, y tomando en consideración que las nanopartículas de Rh sintetizadas por este método en el grupo de trabajo del



**Figura 23.** Imagen TEM de nanopartículas de Pd sintetizadas en THF, en presencia de 5 eq. de HDA y patrón de difracción de puntos correspondiente.

LCC muestran tamaños de partícula pequeños y dispersión adecuada en presencia de 2 eq. de estabilizante, se decidió realizar las síntesis de los sistemas bimetalicos empleando 5 eq. de HDA para asegurar una buena estabilización de las nanoestructuras.

Las micrografías TEM correspondientes a los sistemas de  $Pd_xRh_y$ , estabilizados con 5 eq. de HDA, se muestran en la **Figura 24**. De manera general, los resultados muestran en su mayoría partículas semiesféricas, y en menor proporción, nanoestructuras sin forma definida con zonas de adecuada



**Figura 24.** Micrografías TEM de las nanopartículas de (a)  $Pd_2Rh_8$ , (b)  $Pd_5Rh_5$ , y (c)  $Pd_8Rh_2$  sintetizadas a partir de  $Pd_2(dba)_3$  y  $Rh(C_3H_5)_3$  en THF, estabilizadas con 5 eq. de HDA, e histogramas de distribución de tamaños de partícula correspondientes.

dispersión y otras fuertemente aglomeradas. En todos los casos, el tamaño de las nanoestructuras es  $< 10$  nm, con una distribución de tamaño relativamente amplia.

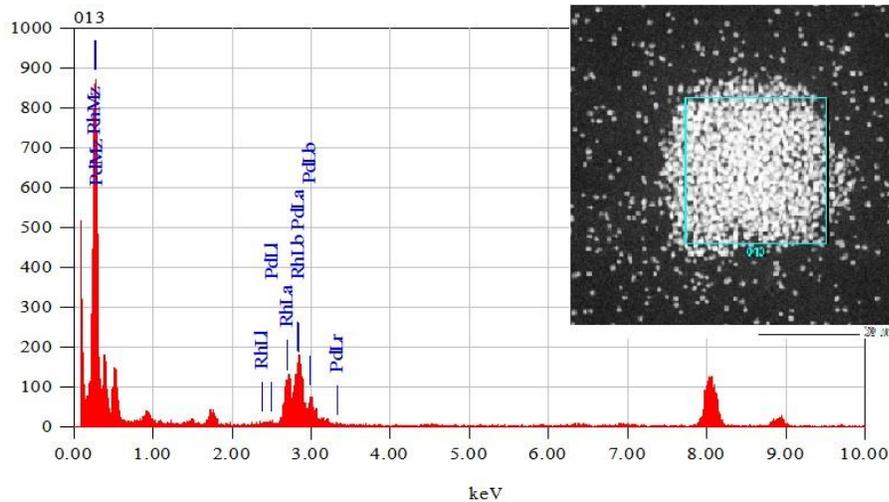
En las micrografías se puede observar la formación de caminos, o espacios vacíos. Esto se atribuye al auto-acomodo de las nanopartículas en la solución coloidal antes de que el solvente se evapore en la rejilla de cobre. La formación de súper-redes 3D se puede favorecer si la evaporación del solvente es más lenta, lo que permite más tiempo para que las nanopartículas se acomoden. Una organización similar ha sido reportada por Amiens & col. al depositar nanopartículas de In estabilizadas con ligandos en solución coloidal de THF [19].

En la **Tabla 11** se presenta el tamaño de partícula promedio de las nanoestructuras de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con HDA. Se puede observar que todos los sistemas tienen tamaños menores a 10 nm y, en los sistemas bimetalicos, que el tamaño de partícula disminuye al disminuir el contenido de Rh.

*Tabla 11. Tamaños de partícula de los sistemas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con HDA, obtenidos a partir de imágenes TEM.*

Sistema	Tamaño de partícula (nm)
Pd / HDA (1 eq.)	Barras con $\phi = 3.0 - 5.5$
Pd / HDA (2 eq.)	Barras con $\phi = 4.7 - 5.9$
Pd / HDA (5 eq.)	$4.6 \pm 2.0$
Pd / HDA (10 eq.)	$9.5 \pm 2.5$
Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> / HDA (5 eq.)	$4.9 \pm 3.7$
Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> / HDA (5 eq.)	$3.0 \pm 1.0$
Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> / HDA (5 eq.)	$2.7 \pm 1.4$

Para comprobar la estequiometría de los sistemas bimetalicos se analizó el sistema Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub> mediante EED (**Figura 25**), obteniéndose un contenido atómico de 48.31 % Pd y 51.69 % Rh. Las señales que se encuentran en  $\sim 0.3$ , 0.9, 1.75, 8.0 y 8.9 keV corresponden a la rejilla de cobre ( $K_{\alpha} = 8.0378$  keV,  $K_{\beta} = 8.9053$  keV y  $L_{\alpha} = 0.9297$  keV) con recubrimiento de carbono ( $K_{\alpha} = 0.277$  keV) que se utilizó como soporte. La señal que se observa en  $\sim 0.5$  keV corresponde al O ( $K_{\alpha} = 0.525$  keV), que probablemente se deba a una oxidación parcial de las partículas, ya que el almacenaje de los polvos y de las rejillas de cobre no fue siempre bajo una atmósfera inerte.



**Figura 25.** Espectro de energías dispersivas de rayos X de una muestra del sistema Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub> sintetizado en THF y estabilizado con 5 eq. de HDA.

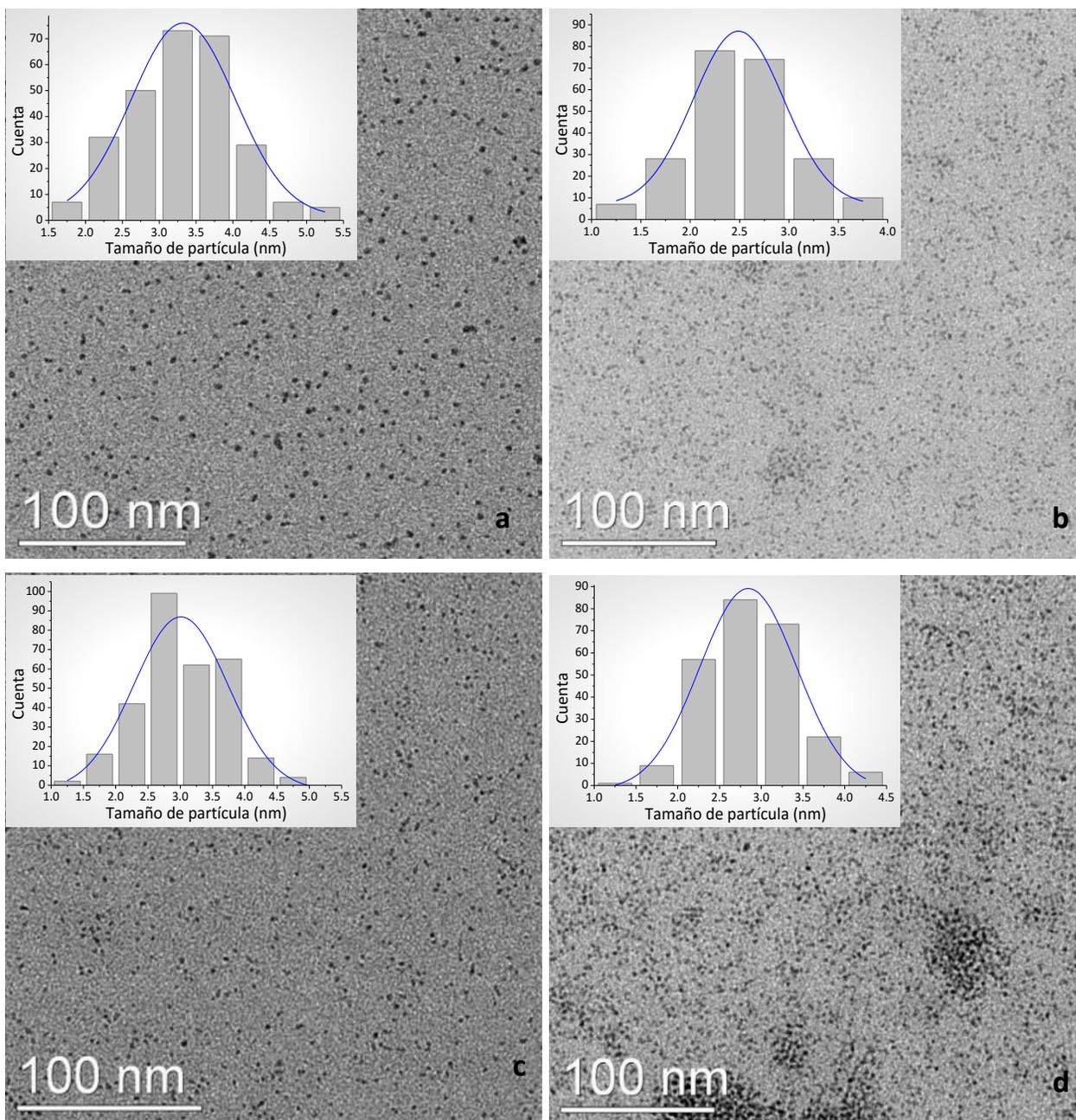
### 3.2.3 Nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con PVP

En la **Figura 26** se muestran micrografías TEM de las nanopartículas estabilizadas con PVP (Rh/PVP = 10 % peso) y los histogramas correspondientes a la distribución de tamaños de partícula de cada sistema. Podemos observar que la presencia de PVP con una razón Rh/PVP del 10 % peso ejerce una buena estabilización estérica en las nanopartículas, independientemente de la proporción Pd-Rh de las mismas, obteniéndose nanopartículas con tamaños menores a 3.2 nm para todos los sistemas sintetizados y con mejor distribución de tamaño y dispersión que en los sistemas estabilizados con aminas. De estos coloides se obtuvieron productos en polvo con tonalidad oscura.

Los tamaños de partícula de los sistemas estabilizados con PVP se encuentran reportados en la **Tabla 12**.

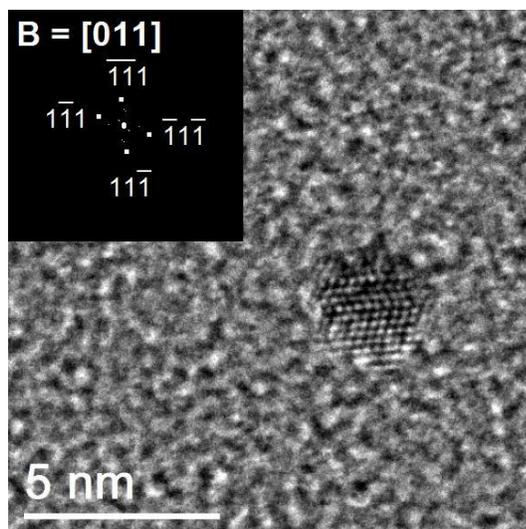
**Tabla 12.** Tamaños de partícula de los sistemas de Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con PVP (Rh/PVP = 10 % peso) obtenidos a partir de imágenes TEM.

Sistema	Tamaño de partícula (nm)
Pd / PVP	3.3 ± 1.4
Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> / PVP	2.5 ± 0.9
Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> / PVP	3.0 ± 1.5
Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> / PVP	2.8 ± 1.2



**Figura 26.** Micrografías TEM de nanopartículas de (a) Pd, (b) Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>, (c) Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub> y (d) Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub> sintetizadas a partir de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> y Rh(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> en THF, estabilizadas con PVP (Rh/PVP = 10%), y sus respectivos gráficos de distribución de tamaños.

En la **Figura 27** se observa el patrón de puntos de difracción de electrones obtenido de una nanopartícula de Pd estabilizada con PVP. En esta imagen el eje de zona es [011], y se observa la familia de planos (111), con  $d_1 = 2.22 \text{ \AA}$  y  $d_2 = 2.27 \text{ \AA}$ , correspondientes al Pd fcc ( $2.245 \text{ \AA}$ , PDF 00-046-1043 o  $2.28515 \text{ \AA}$ , PDF 01-087-0641).



**Figura 27.** Micrografía TEM de una nanopartícula de Pd sintetizada a partir de  $Pd_2(dba)_3$  en THF, estabilizada con PVP y su patrón de puntos de difracción de rayos x correspondiente.

Podemos observar en las micrografías presentadas en las **Figuras 16-18, 21-22, 24 y 26**, que el mejor control de la morfología, tamaño y distribución de nanopartículas sintetizadas mediante el desplazamiento de ligandos de precursores organometálicos se logra empleando una estabilización de tipo estérico, que en este caso fue el PVP, un estabilizante clásico. Pues aunque en los sistemas estabilizados con 5 eq. de TDA y HDA se logra obtener nanopartículas aisladas, estos sistemas presentan una tendencia aglomerarse, lo que no ocurre con los sistemas estabilizados con PVP. Cuando se utiliza un polímero como la PVP como estabilizante se genera mayor espaciado entre las nanopartículas metálicas, y por consecuencia un mejor control del tamaño de las nanoestructuras. En cambio, se podría intuir que al utilizar estabilización mediante ligandos con grupo funcional  $NH_2$  y cadena alifática de diferentes longitudes, la naturaleza de la coordinación del ligando a la superficie metálica será lo que defina la efectividad del estabilizante y, siendo estabilizantes de débil coordinación, parece que la manera de lograr una estabilización efectiva, sería mediante el exceso de estabilizante.

### 3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

#### 3.3.1 Nanopartículas de Pd y $Pd_xRh_y$ estabilizadas con HDA

En la **Tabla 13** se presentan los resultados obtenidos del contenido metálico de los sistemas de Pd y  $Pd_xRh_y$  sintetizados, así como el comparativo con los valores teóricos. Para realizar el cálculo de los contenidos teóricos, se consideró el estabilizante en su totalidad, pero se despreció la posible

presencia de DBA y/o derivados. Se puede observar que el contenido metálico en los sistemas Pd/HDA-1 y Pd/HDA-2 es muy alto, esto se puede atribuir a una inadecuada preparación de la muestra; o bien, a la pérdida de HDA, DBA y derivados del DBA que ocurrió durante el proceso de purificación. Es decir, en los primeros dos sistemas se utilizó un procedimiento a través de centrifugación de las nanopartículas, mientras que en los sistemas posteriores se realizó una evaporación a vacío. Incluso la apariencia de las muestras cambió de polvos negros a muestras pastosas con una coloración grisácea que pareció ser indicativo de la presencia de amina, o en algunos casos, productos pastosos con coloración oscura. Evidentemente el proceso de purificación tiene un efecto significativo en el porcentaje metálico en la muestra obtenida. En este sentido, se hace notar la importancia de la etapa de purificación de los sistemas coloidales.

**Tabla 13.** Contenido metálico de los polvos sintetizados a partir de  $Pd_2(dba)_3$  y  $Rh(C_3H_5)_3$  estabilizados con HDA.

Sistema	Contenido de Pd		Contenido de Rh	
	(% masa)		(% masa)	
	Teórico	Real	Teórico	real
Pd / HDA-1 eq.	15.50	77.5	-	-
Pd / HDA-2 eq.	11.62	79.03	-	-
Pd / HDA-5 eq.	6.46	5.41	-	-
Pd / HDA-10 eq.	3.74	3.87	-	-
$Pd_2Rh_8$ / HDA-5 eq.	1.55	1.42	6.32	5.70
$Pd_5Rh_5$ / HDA-5 eq.	3.55	3.12	3.44	2.83
$Pd_8Rh_2$ / HDA-5 eq.	5.26	4.67	1.32	0.94

### 3.3.2 Nanopartículas de Pd y $Pd_xRh_y$ estabilizados con PVP

En la **Tabla 14** se pueden observar los resultados obtenidos del contenido metálico de las nanopartículas de Pd y  $Pd_xRh_y$  estabilizadas con PVP, así como el comparativo con los valores teóricos. Al igual que en los sistemas estabilizados con HDA, en estos cálculos se consideró que el estabilizante PVP adicionado a la reacción, se encuentra íntegramente presente en los polvos, sin embargo, tampoco se tomó en cuenta la posible presencia de algunos derivados del DBA que no se hayan podido eliminar en su totalidad durante los lavados. Esto puede reflejarse en un menor contenido metálico en % peso que el calculado, aunque se puede observar que la máxima variación obtenida en los contenidos reales respecto a los contenidos teóricos es de 0.86%.

**Tabla 14.** Contenido metálico de los polvos sintetizados a partir de  $Pd_2(dba)_3$  y  $Rh(C_3H_5)_3$  estabilizados con PVP ( $Rh/PVP = 10$  % peso).

Sistema	Contenido de Pd		Contenido de Rh	
	(% masa)		(% masa)	
	Teórico	Real	Teórico	real
Pd / PVP	7.00	6.22	-	-
$Pd_2Rh_8$ / PVP	1.76	1.69	6.81	5.95
$Pd_5Rh_5$ / PVP	4.01	4.28	3.88	3.84
$Pd_8Rh_2$ / PVP	5.89	6.06	1.43	1.60

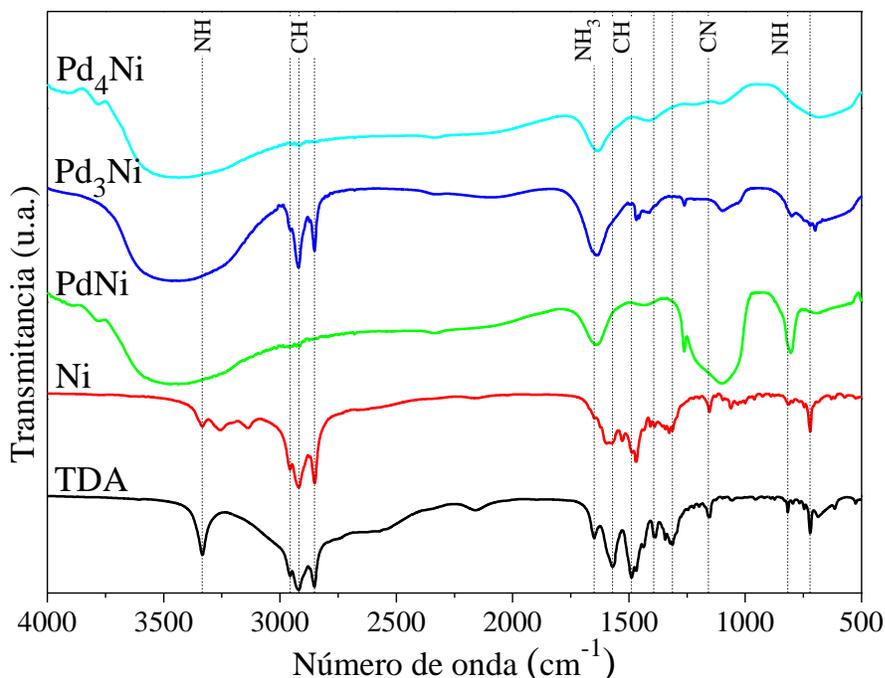
### 3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Mediante FTIR se confirmó la presencia del estabilizante en los productos obtenidos después de la etapa de purificación. En el caso de los sistemas estabilizados con aminas, el grupo funcional de interés es el  $-NH_2$ , ya que el nitrógeno es el que se espera que se coordine a la superficie metálica de la nanopartícula.

#### 3.4.1 Nanopartículas de Pd, Ni y $Pd_xNi_y$ estabilizados con TDA

Los espectros IR de los sistemas estabilizados con 5 eq. de TDA se presentan en la **Figura 28**. El espectro de las nanopartículas de Ni estabilizadas con 5 eq. de TDA es significativamente diferente a los demás, lo cual se atribuye a la baja absorción de agua, en los demás sistemas el exceso de agua absorbida se refleja como una banda ancha en  $\sim 3445\text{ cm}^{-1}$ , razón por la cual no se distingue la señal en  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento simétrico N-H de la amina. Por esta razón, se analiza por separado el sistema de Ni/TDA (5 eq.) del resto de las nanopartículas sintetizadas.

En las nanopartículas de Ni estabilizadas con 5 eq. de TDA se atribuyen las señales en  $3333$  y  $3258\text{ cm}^{-1}$  a los estiramientos N-H simétrico y asimétrico, respectivamente. La señal en  $2957\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento  $CH_3$  asimétrico de la cadena alifática de la TDA, mientras que las señales en  $2919$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los estiramientos  $CH_2$  asimétrico y simétrico, respectivamente de dicha cadena [62]. La señal que se observa en la TDA pura en  $1649\text{ cm}^{-1}$ , en el Ni/TDA (5 eq.) presenta un desplazamiento a  $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ , y es atribuida al doblamiento N-H. Las señales en

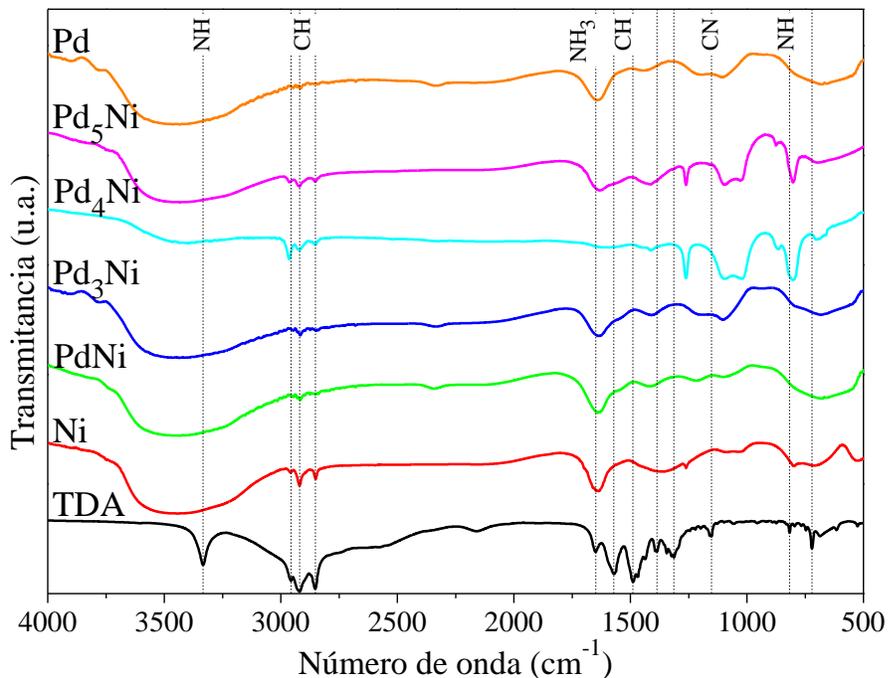


**Figura 28.** Espectros de FTIR de las nanopartículas de Pd y Pd<sub>3</sub>Ni<sub>y</sub> sintetizadas en THF en presencia de 5 eq. de TDA.

1571 y 1489 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a los doblamientos tijera del CH<sub>2</sub>. La señal en 1156 cm<sup>-1</sup> se asigna a la deformación simétrica NH<sub>3</sub> de la TDA.

En los demás sistemas estabilizados con 5 eq. De TDA, como se mencionó anteriormente, se atribuye la banda ancha en ~ 3467 cm<sup>-1</sup> al agua absorbida. Solamente en las nanopartículas de Pd<sub>3</sub>Ni se distinguen las señales en 2919 y 2851 cm<sup>-1</sup> de los estiramientos CH<sub>2</sub> asimétrico y simétrico, así como la señal del doblamiento tijera del CH<sub>2</sub>, con un corrimiento a 1468 cm<sup>-1</sup>. La señal del doblamiento N-H en 1649 cm<sup>-1</sup> no presenta ningún corrimiento respecto a la TDA pura. En el sistema PdNi se observa una banda ancha en ~ 1100 cm<sup>-1</sup> que no ha sido asignada a la TDA presente en el sistema y una en 817 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a un doblamiento fuera del plano N-H, el cual no siempre se logra observar [63].

Los espectros IR de los sistemas estabilizados con 1.5 eq. de TDA se presentan en la **Figura 29**, donde se observa que los estiramientos C-H de la cadena alifática de la amina son apenas visibles, en los sistemas bimetalicos con 5 eq. no se distinguen, sólo en las nanopartículas de Pd<sub>3</sub>Ni estabilizadas con 5 eq. de TDA se observan en 2954, 2920 y 2852 cm<sup>-1</sup>. La señal en ~ 1640 cm<sup>-1</sup> se atribuye al doblamiento N-H, solamente en las nanopartículas de Ni estabilizadas con 5 eq. de TDA, donde todas las señal se observan mejor definidas, este doblamiento se puede observar en ~ 1595 cm<sup>-1</sup>.



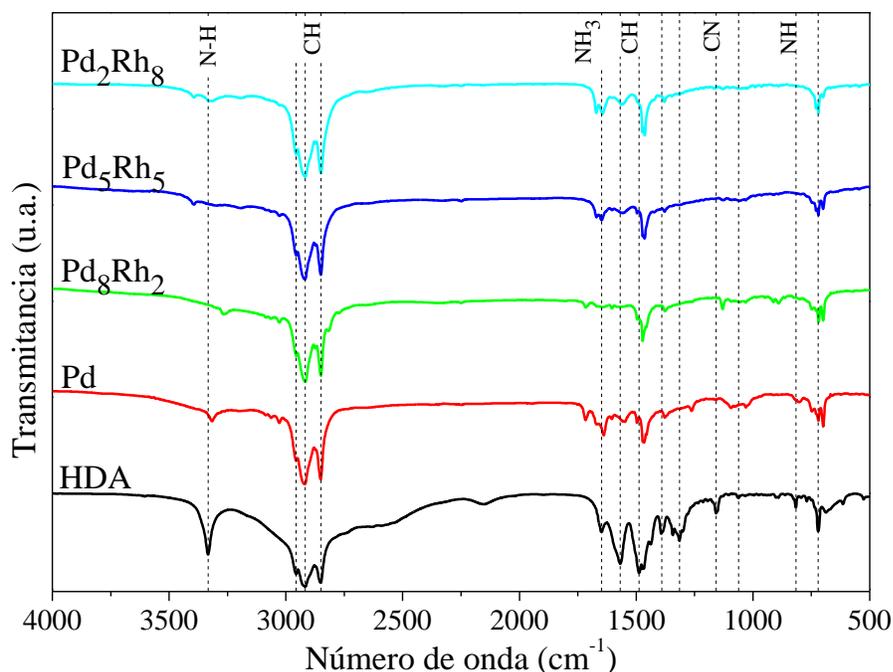
**Figura 29.** Espectros de FTIR de las nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> sintetizadas en THF en presencia de 1.5 eq. de TDA.

En la TDA pura se observa una señal de pequeña intensidad en  $2160\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido reportada en otros trabajos, asignada a un estiramiento C=N de un nitrilo adsorbido, formado por la hidrogenación de una amina. Sin embargo, esta información debe ser corroborada mediante otros estudios.

### 3.4.2 Nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con HDA

Respecto a los sistemas de Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>, se confirmó la presencia de HDA en los sistemas de Pd y Rh monometálicos, así como en los sistemas bimetalicos estabilizados con 5 eq. De HDA (**Figura 30**). En los espectros de Rh, Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub> y Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub> se observa la señal correspondiente al estiramiento N-H asimétrico en  $3393\text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento simétrico N-H en  $3320\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de los sistemas Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub> y Pd sólo se observa la señal correspondiente al estiramiento simétrico N-H en  $3267$  y  $3316\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Los corrimientos de las señales del grupo amino hacia números de onda mayores se atribuyen a su coordinación con la superficie metálica de las nanopartículas [64]. Se puede observar que el corrimiento es mayor en los sistemas con mayor contenido de rodio, indicativo de que la HDA es un mejor estabilizante para la síntesis de nanopartículas de rodio que para paladio. El doblamiento N-H se puede observar en  $1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ . Las señales que se

observan en 2956, 2918 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos C-H de la cadena alifática de la HDA.



*Figura 30.* Espectros de FTIR de las nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> sintetizadas en THF en presencia de 5 eq. de HDA.

### 3.4.3 Nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con PVP

En los sistemas de Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con PVP se confirmó la presencia del polímero de acuerdo a las asignaciones atribuidas al PVP que se encuentran indicadas con líneas punteadas en la **Figura 31**, cuyos valores corresponden a los enlistados en la **Tabla 15** [65] y [66]. La banda ancha que se observa en  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a un estiramiento OH y se atribuye al agua absorbida. Se puede observar que la señal correspondiente al estiramiento C=O aparece con un desplazamiento hacia números de onda menores, respecto a la bibliografía. Aunque este corrimiento es más aparente en la PVP pura, siendo la señal más angosta, ocurre en todos los sistemas, encontrándose en  $1656 \text{ cm}^{-1}$  para los sistemas de Pd y Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>, y en  $1652 \text{ cm}^{-1}$  para la PVP pura y los sistemas Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub> y Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>. Se ha reportado que en sistemas de Pd estabilizados con PVP ocurre un corrimiento de dicha señal respecto al espectro de la PVP pura, debido a una interacción química producida entre el grupo carbonilo de la PVP y la superficie de la partícula metálica [65] y [67]. Sin embargo, en este caso no se observa dicho corrimiento, sino uno en la señal del estiramiento C-N, de  $1415$  a  $1424 \text{ cm}^{-1}$  en todos los sistemas, el cual se atribuye, de manera similar al grupo carbonilo, a una

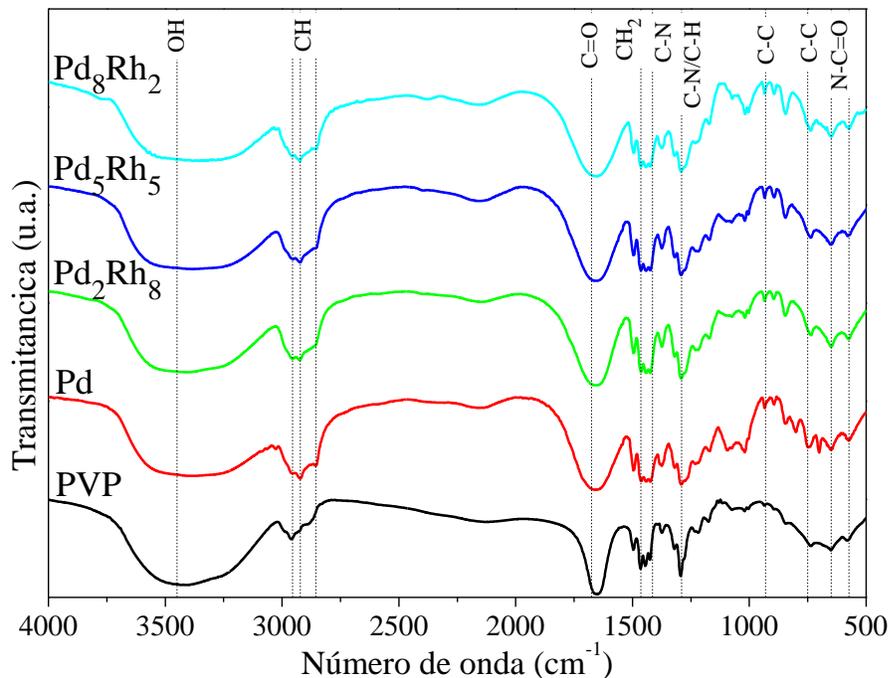


Figura 31. Espectros de FTIR de las nanopartículas de Pd y PdRh<sub>5</sub> sintetizadas en THF en presencia de PVP al 10 % peso (metal/PVP).

interacción de la PVP con la partícula metálica mediante el par de electrones libres del átomo de nitrógeno.

Tabla 15. Asignaciones del espectro IR de la PVP.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
~ 3450	Estiramiento OH del agua
2955	Estiramiento asimétrico de la cadena (CH <sub>2</sub> )
2922	Estiramiento simétrico de la cadena (CH <sub>2</sub> )
1675	Estiramiento C=O
1470	Deformación -CH <sub>2</sub> *
1414	Estiramiento C-N
1290	Doblamiento C-N* / Doblamiento CH
931	Estiramiento simétrico C-C
750	Cadena C-C
650, 573	Doblamiento N-C=O

(\*Ai, Yao, Huang, Wang y Zhang, 2010)

Además, se observa un corrimiento en la señal correspondiente a la cadena C-C del sistema Pd/PVP, de 737 a 749 cm<sup>-1</sup>. De manera similar, la señal asignada al estiramiento asimétrico de la cadena CH<sub>2</sub> en todos los sistemas presenta un corrimiento de 2959 a 2921 cm<sup>-1</sup>, mezclándose con

el codo presente en  $2922\text{ cm}^{-1}$  y una disminución en la intensidad de dicha señal. Estos cambios se atribuyen a una interacción entre el Pd y los carbonos de la cadena polimérica, el cual ocurre debido al efecto estérico que produce el exceso de PVP en el sistema (Rh/Pd = 10 % peso).

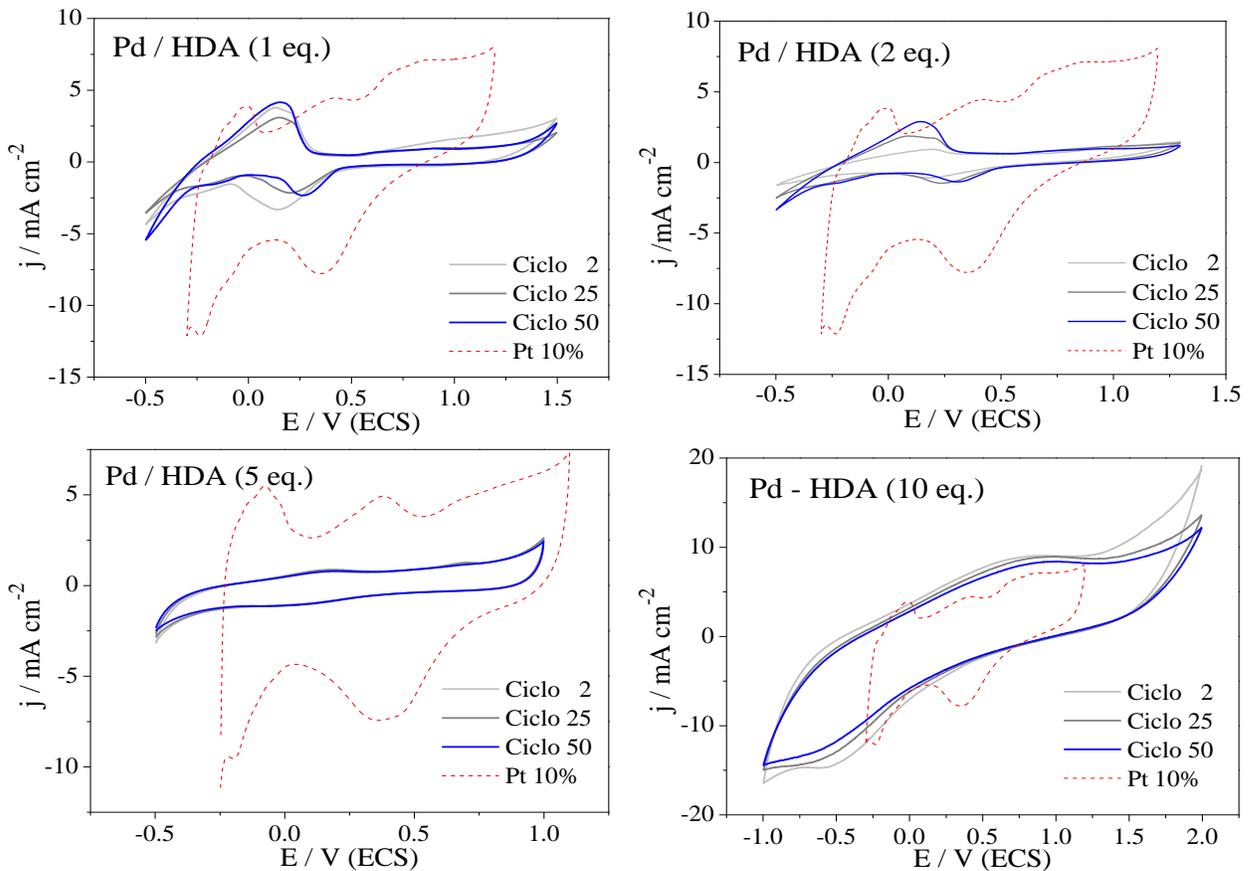
### 3.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para la evaluación electroquímica se realizó una limpieza (5 ciclos) y activación (50 ciclos) del electrodo de trabajo, consistente en varios ciclos de oxidación y reducción en solución electrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. En todos los voltamperogramas presentados se incluye el último ciclo de activación de un electrocatalizador de Pt al 10 % de Etek, obtenido con las mismas velocidades de barrido que se emplearon para el estudio de las nanopartículas bimetálicas base Pd sintetizadas, en un rango de potencial de -0.3 a 1.2 V (vs. ECS). Se seleccionó como referencia el Pt comercial por ser el electrocatalizador más utilizado en las celdas de combustible, actualmente.

Los valores de densidad de corriente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) presentados en los resultados de la evaluación electroquímica de todos los sistemas se encuentran referenciados al área geométrica del electrodo de trabajo ( $0.0706\text{ cm}^2$ ). La determinación del área electroquímicamente activa, es decir, los sitios activos, permite establecer las densidades de corriente reales con mayor precisión; sin embargo, dicho cálculo es complicado, por lo que, comúnmente se reportan los resultados normalizados respecto al área geométrica.

#### 3.5.1 Nanopartículas de Pd y $\text{Pd}_x\text{Rh}_y$ estabilizadas con HDA

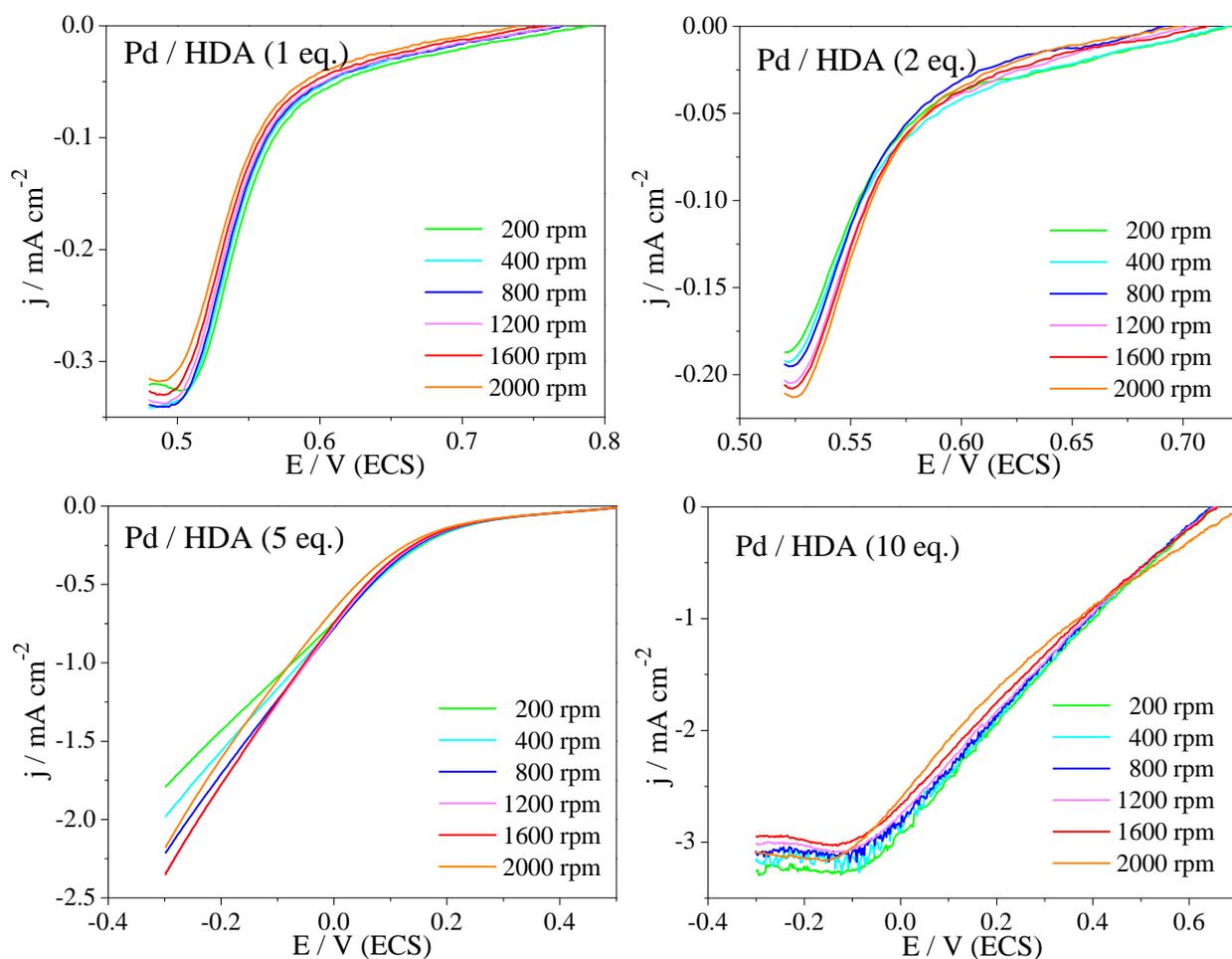
En la **Figura 32** se muestran los voltamperogramas de activación de las nanopartículas de Pd estabilizadas con diferentes proporciones de HDA, donde las gráficas de los sistemas estabilizados con 1 y 2 eq. de HDA fueron calculadas para polvos con 5 % de contenido metálico y las gráficas de los sistemas estabilizados con 5 y 10 eq. de HDA corresponden a la respuesta experimental obtenida de los polvos sintetizados, los cuales tienen un contenido metálico de 5.41 % y 3.87 %, respectivamente. Los voltamperogramas de los sistemas estabilizados con 1 y 2 eq. de HDA se calcularon, con fines comparativos, considerando que la tinta preparada es completamente homogénea, a partir de los datos experimentales obtenidos de los sistemas sintetizados, con un contenido metálico de 77.47 % y 79.03 %, respectivamente.



**Figura 32.** Voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Pd estabilizadas con diferentes proporciones de HDA en  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de  $N_2$ , con velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Aunque las nanopartículas estabilizadas con 5 eq. de HDA tienen un menor tamaño ( $4.6 \pm 2.0 \text{ nm}$ ) que las de 10 eq. ( $9.5 \pm 2.5 \text{ nm}$ ), el sistema que presentó una mayor densidad de corriente es el de 10 eq. Esto se atribuye a la mejor dispersión de las nanopartículas, ya que con 5 eq. de estabilizante, las nanopartículas obtenidas presentan aglomeraciones de mayor tamaño y más densas que con 10 eq. El hecho de que los picos de oxidación y reducción sólo se puedan apreciar en los sistemas con 1 y 2 eq. de estabilizante, se debe al alto contenido metálico de los mismos. El caso opuesto ocurre con las nanopartículas de Pd estabilizadas con 5 eq. de HDA, donde la tinta preparada para la fabricación del electrodo de trabajo tiene un contenido metálico de 0.16 %. En el caso del Pd/HDA (10 eq.), los picos de oxidación y reducción no se aprecian debido a que la respuesta voltamperométrica es muy capacitiva (es decir, la corriente capacitiva es mayor que la faradaica, opacándola).

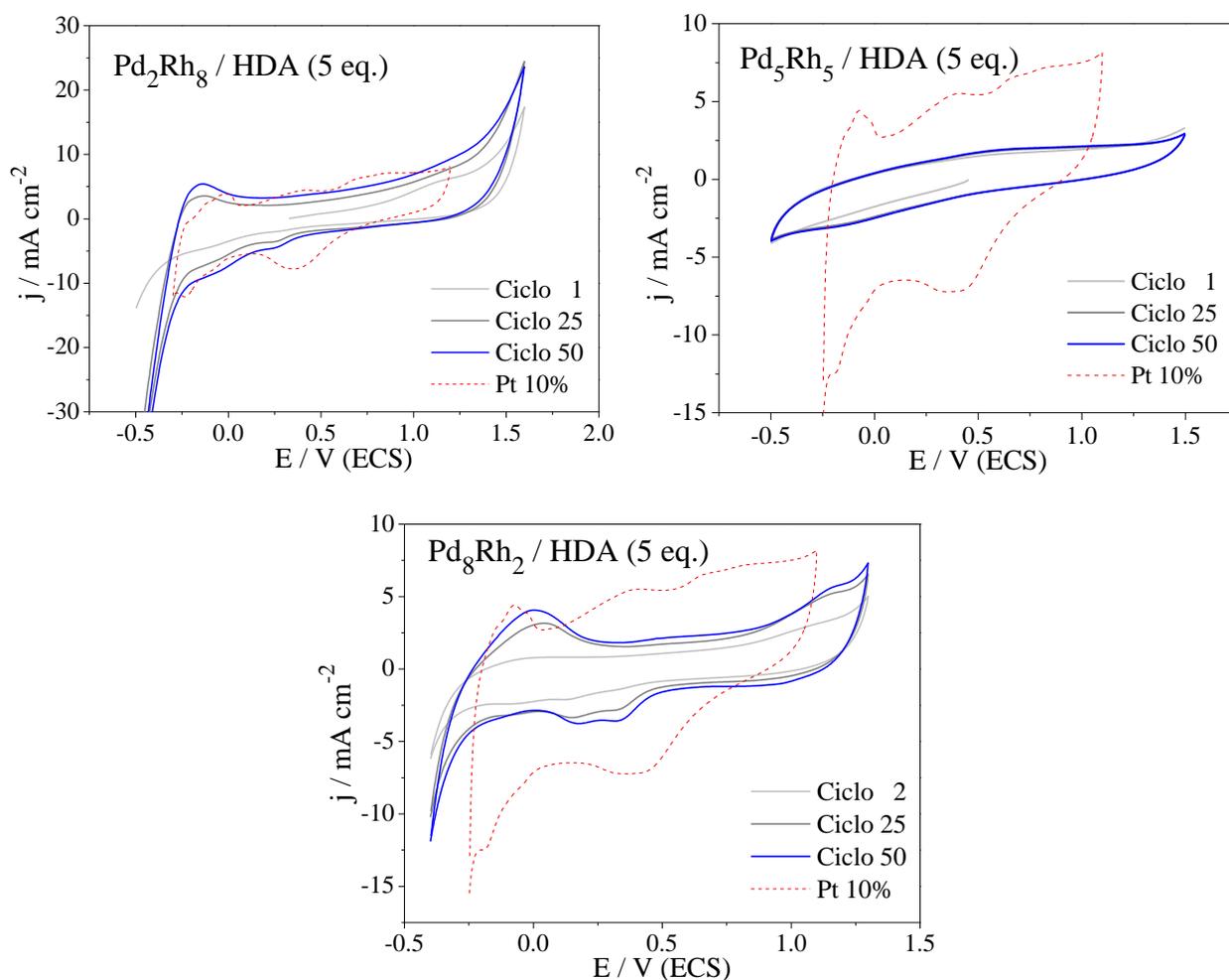
En las curvas de polarización de la RRO en Pd (**Figura 33**) estabilizado con 1 y 2 eq. de HDA la región de control por transferencia de carga se encuentra entre 0.8 y 0.6 V, la región de control mixto se encuentra entre 0.5 y 0.6 V, para el sistema estabilizado con 1 eq. de HDA, y entre 0.53 y 0.6 V en el sistema estabilizado con 2 eq. de HDA. Se observa un control cuasidifusional entre 0.48 y 0.5 V en el sistema Pd/HDA (1 eq.) y entre 0.53 y 0.51 V en el sistema Pd/HDA (2 eq.). Cabe aclarar que estas curvas de polarización se corrieron en una ventana de potencial más amplia, sin embargo, la inestabilidad del sistema no permite observar claramente la formación de la meseta de control difusional, pero se observa un cambio de pendiente en la curva, que se atribuyó a la región de control por transferencia de masa. En el sistema de Pd/HDA (5 eq.) no se observa una meseta en la región de control por difusión, solamente se aprecia la región de control cinético entre 0.2 y 0.6 V, así como la región de control mixto entre -0.3 y 0.2 V. En el sistema de Pd/HDA (10 eq.) no se observa una meseta de control cinético, solamente se aprecia la región de control mixto entre 0.7 y -0.1 V, y la zona de control difusional entre -0.3 y -0.1 V. Solamente en Pd/HDA (2 eq.) se observa actividad en la RRO, pues hay una separación de las curvas a diferentes velocidades



**Figura 33.** Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd estabilizadas con diferentes proporciones de HDA en  $H_2SO_4$  0.5 M, con velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

de rotación, incrementando la densidad de corriente al aumentar la velocidad de rotación. En los demás sistemas no se aprecia dicha tendencia.

Es importante resaltar que la región de control difusional en los sistemas estabilizados con 1 y 2 eq. de HDA se esperaba encontrar en  $\sim 0.25$  V, de acuerdo a lo obtenido en los voltamperogramas de activación. El cambio de este valor hacia  $\sim 0.5$  V en las curvas de polarización puede ser indicativo de una inestabilidad en el sistema, lo que se puede atribuir a que las nanopartículas se estén aglomerando, debido a la débil coordinación del grupo amino de la HDA en la superficie metálica de las nanopartículas.

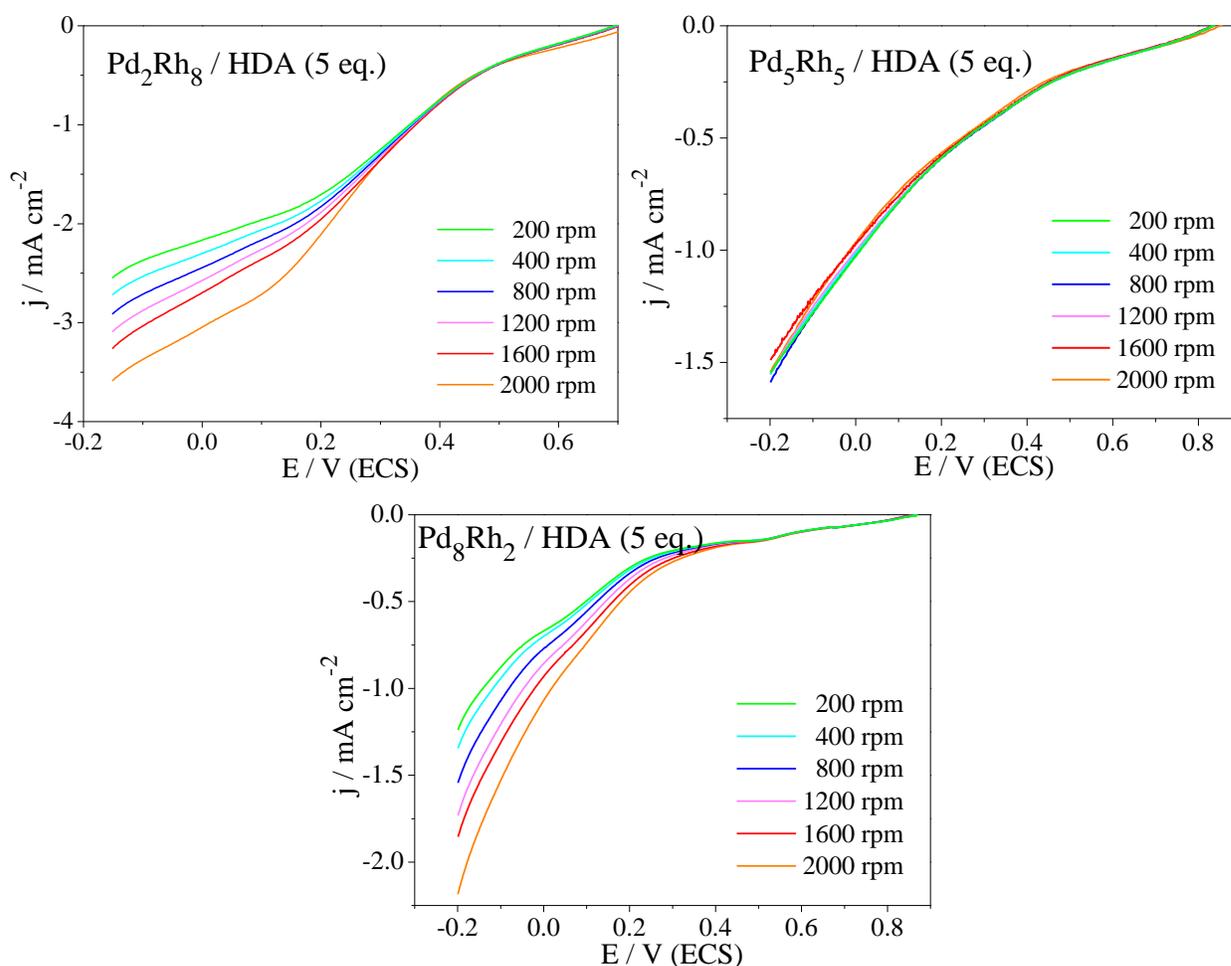


**Figura 34.** Voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de  $Pd_xRh_y$  estabilizados con 5 eq. de HDA en  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de  $N_2$ , con velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

En el voltamperograma de activación del sistema  $Pd_2Rh_8$  estabilizado con 5 eq. de HDA (**Figura 34**), el pico de oxidación tenue en  $-0.1$  V y dos picos de reducción más tenues en 0 y 0.25 V, los cuales se atribuyen a la contribución del Pd del sistema bimetalico. En el sistema  $Pd_5Rh_5$  estabilizado con 5 eq. de HDA no se observa ninguna señal que se pueda atribuir a un proceso de

oxidación y/o reducción. La ausencia de señales correspondientes a la reacción de reducción de oxígeno y/o oxidación de hidrógeno en este sistema se puede atribuir al bajo contenido metálico del electrocatalizador sintetizado y al tamaño de partícula obtenido. Primeramente, debido al bajo contenido metálico de las nanopartículas sintetizadas, la tinta preparada para las pruebas electroquímicas resulta con un contenido metálico de 0.44 %. Esto, aunado a la presencia de microporos en el Vulcan® XC-72R (30% del área superficial total) [68], hacen difícil la presencia de partículas metálicas en la superficie del electrodo de trabajo y, por lo tanto, generan un difícil acceso de los reactivos a la superficie metálica, lo que se refleja en una baja actividad electrocatalítica. Para el sistema Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>/HDA (5 eq.), se observa un pico de oxidación en 0 V y dos picos de reducción en ~ 0.18 y ~ 0.32 V, respectivamente, atribuibles, de manera similar al sistema Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA (5 eq.), al Pd.

En la **Figura 35** se representan las curvas de polarización de la RRO en los sistemas bimetálicos Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con 5 eq. de HDA. En el sistema Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub> se observa la región de control



**Figura 35.** Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con 5 eq. de HDA en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, con velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>.

cinético entre 0.3 y 0.7 V; y la región de control mixto entre -0.15 y 0.3 V, teniéndose un control cuasidifusional, ya que la formación de mesetas en las corrientes difusionales no se logra observar. En el sistema Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub> no se observa ninguna actividad, pues no se logran distinguir ni la región de control mixto ni la región de control por difusión. En el sistema Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub> se distingue la región de control cinético entre 0.5 y 0.9 V; y la región de control mixto entre -0.2 y 0.5 V, sin formarse la meseta correspondiente a la región de control por difusión, que se esperaba observar en ~ 0.3 V, de acuerdo al voltamperograma de activación (**Figura 34**). Este cambio entre la activación y la polarización lineal, puede atribuirse a inestabilidad en el sistema, probablemente por la formación de aglomerados en el electrodo. En el sistema Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub> se encuentran mejor definidas las zonas cinética y difusional, lo que significa que los fenómenos de transferencia de electrones y transporte de masa se llevan a cabo con mayor eficiencia que en los sistemas Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub> y Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>. Además, es posible que la mayor densidad de corriente que presenta este sistema se deba a una menor presencia de DBA rodeando a las partículas metálicas, lo que significa que existen más sitios activos en este electrocatalizador.

A partir del gráfico de Koutecky-Levich se determinó el número de electrones transferidos en los sistemas en los que fue posible dicha determinación. En aquellos sistemas en donde no se distinguen las tres regiones de control cinético, mixto y difusivo, no fue posible realizar dicho cálculo. Para el cálculo de la pendiente promedio de Koutecky-Levich se consideró un coeficiente de difusión del oxígeno disuelto de  $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , la viscosidad cinemática del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M de  $1.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y una concentración de oxígeno disuelto de  $1.03 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ .

En la **Figura 36** se representa el gráfico de Koutecky-Levich para los sistemas de Pd/HDA (2 eq.), Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA (5 eq.) y Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>/HDA (5 eq.) a diferentes potenciales dentro de la región de control mixto. En todos los sistemas se observa una correspondencia al mecanismo mediante transferencia de 4 electrones para la formación directa de agua, para el cual la pendiente teórica calculada fue de  $9.84 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ , mientras que la pendiente teórica calculada para el mecanismo mediante 2 electrones fue de  $4.92 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ . Los valores obtenidos de las pendientes de Koutecky-Levich son de  $6.38 \times 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  para Pd/HDA (2 eq.),  $4.27 \times 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  para Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA (5 eq.) y  $7.65 \times 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  para Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>/HDA (5 eq.).

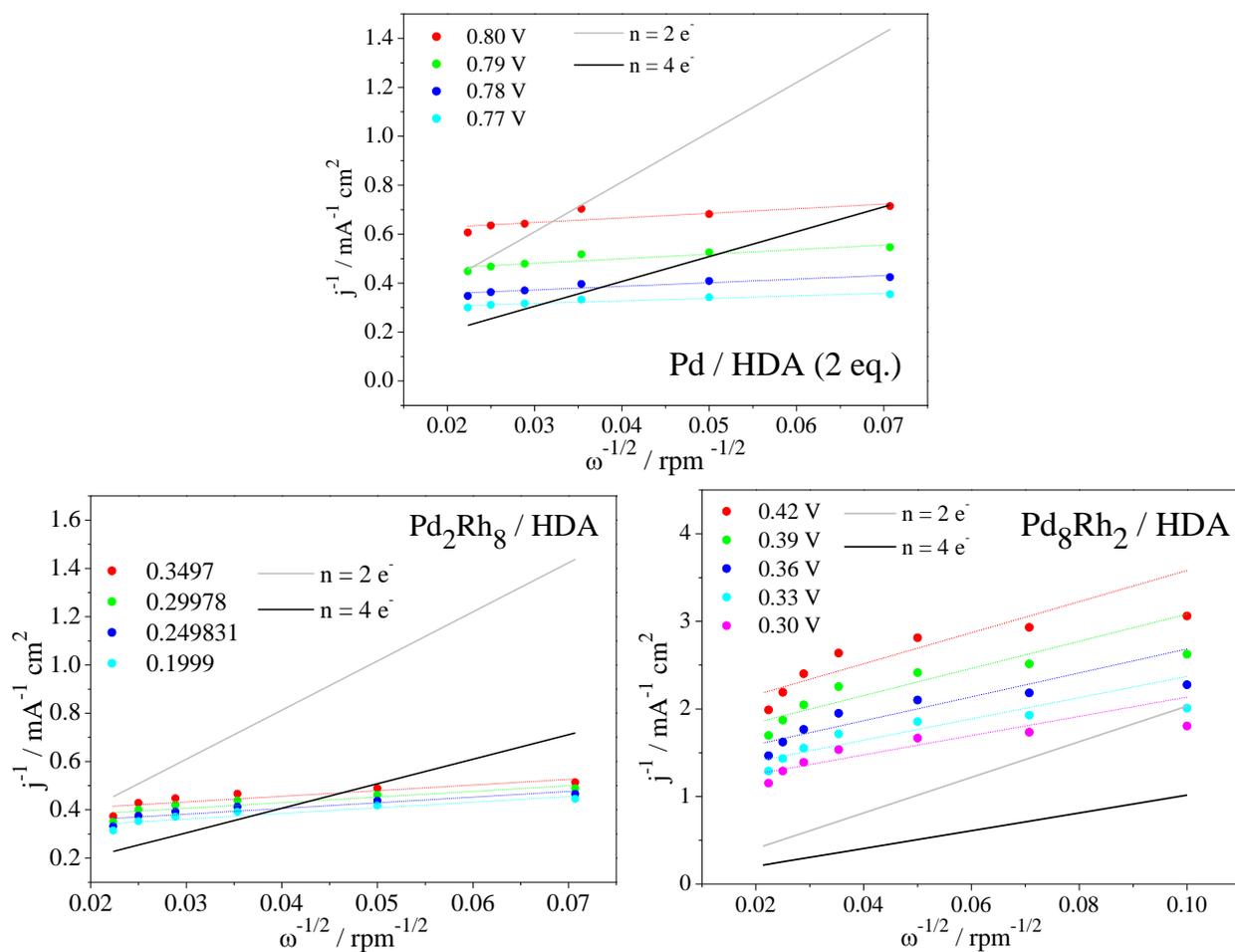


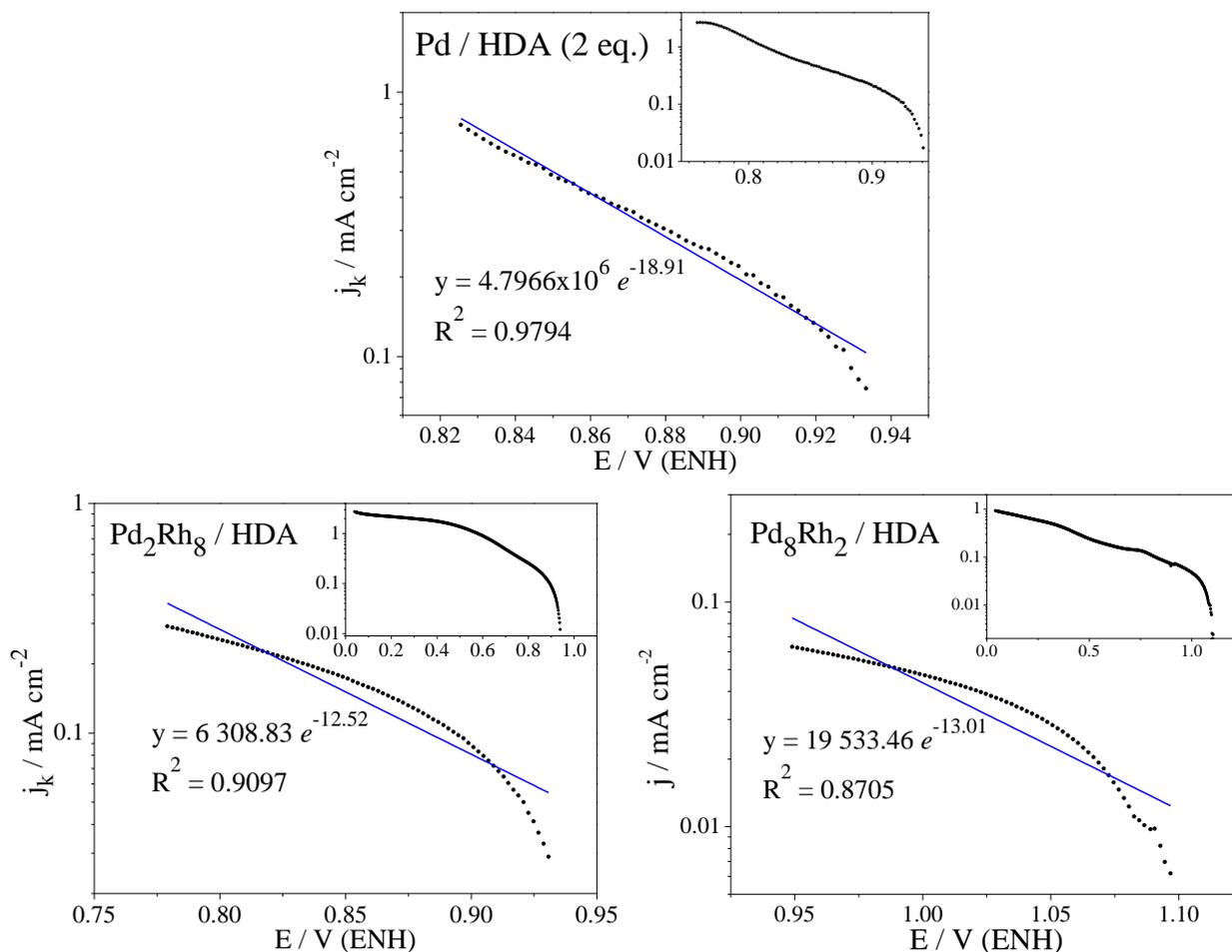
Figura 36. Diagramas de Koutecky-Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica para Pd/HDA (2 eq.), Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA (5 eq.) y Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>/HDA (5 eq.).

A partir de las corrientes de Koutecky-Levich se calcularon las corrientes límite para cada sistema, las cuales se muestran en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Corrientes límite de los sistemas de Pd y Pd<sub>n</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con diferentes cantidades de HDA, a diferentes velocidades de rotación.

Sistema	$i_{lim} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$					
	200 rpm	400 rpm	800 rpm	1200 rpm	1600 rpm	2000 rpm
Pd / HDA (2 eq.)	9.02	12.76	18.01	22.09	25.51	28.52
Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> / HDA (5 eq.)	6.04	8.55	12.08	14.80	17.09	19.11
Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> / HDA (5 eq.)	1.08	1.53	2.16	2.65	3.06	3.42

Con las corrientes límite obtenidas, se obtuvieron las corrientes cinéticas, las cuales se utilizaron para obtener las gráficas de Tafel que se muestran en la **Figura 37**.



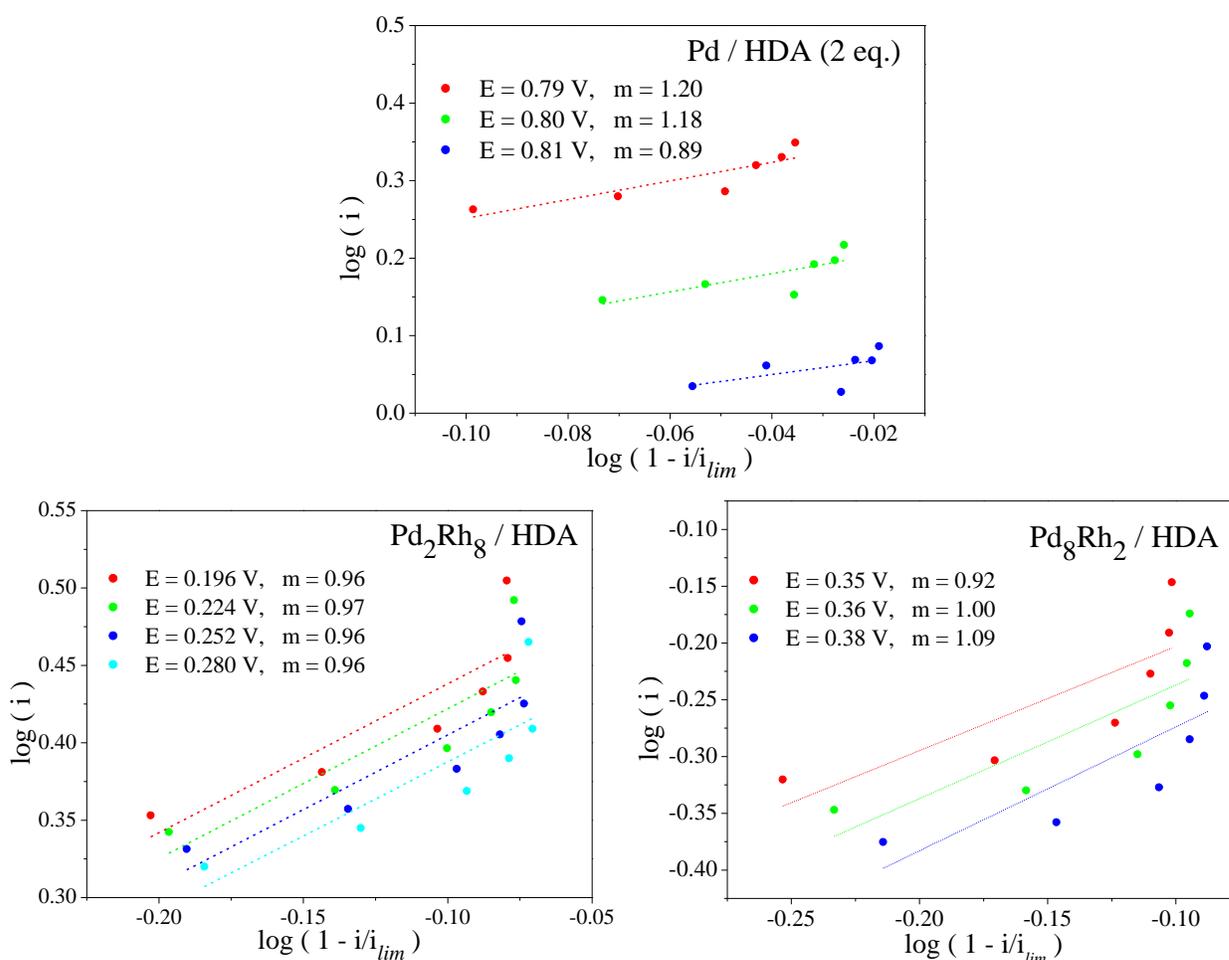
**Figura 37.** Gráficas de Tafel de la RRO sobre electrodos de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con diferentes cantidades de HDA, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

En la **Tabla 17** se presentan los parámetros cinéticos de los sistemas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con HDA. Los mejores valores de los parámetros cinéticos corresponden al sistema de Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA (2 eq.): su valor de potencial a circuito abierto es el más próximo al potencial de reducción estándar del O<sub>2</sub> (1.229 V) [69] y, por lo tanto, el sobrepotencial es menor; tiene la pendiente de Tafel más cercana a 120 mV dec<sup>-1</sup>, el cual corresponde a una cinética de primer orden; y su coeficiente de transferencia de carga es el más cercano a 0.5. Además de los parámetros cinéticos ya mencionados, un valor alto de densidad de corriente de intercambio es necesario para que, con un mínimo de sobrepotencial, se alcance la corriente faradaica requerida. Aunque el sistema Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA (5 eq.) no tiene la densidad de corriente más alta de los tres sistemas analizados, se encuentra dentro del mismo orden de magnitud que el Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>/HDA (5 eq.), por lo que se concluye que dicho sistema es el que presenta un mejor desempeño electrocatalítico en la RRO.

**Tabla 17.** Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO de los electrodos de Pd y Pd<sub>3</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con diferentes cantidades de HDA en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

Sistema	OCP V (ENH)	-b mV dec <sup>-1</sup>	$\alpha$	$i_0$ mA cm <sup>-2</sup>	n	$\eta$
Pd / HDA (2 eq.)	0.812	121.77	0.486	$4.0607 \times 10^{-4}$	4	0.417
Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> / HDA (5 eq.)	0.824	183.99	0.322	$1.3604 \times 10^{-3}$	4	0.405
Pd <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub> / HDA (5 eq.)	0.752	177.00	0.335	$2.2982 \times 10^{-3}$	4	0.477

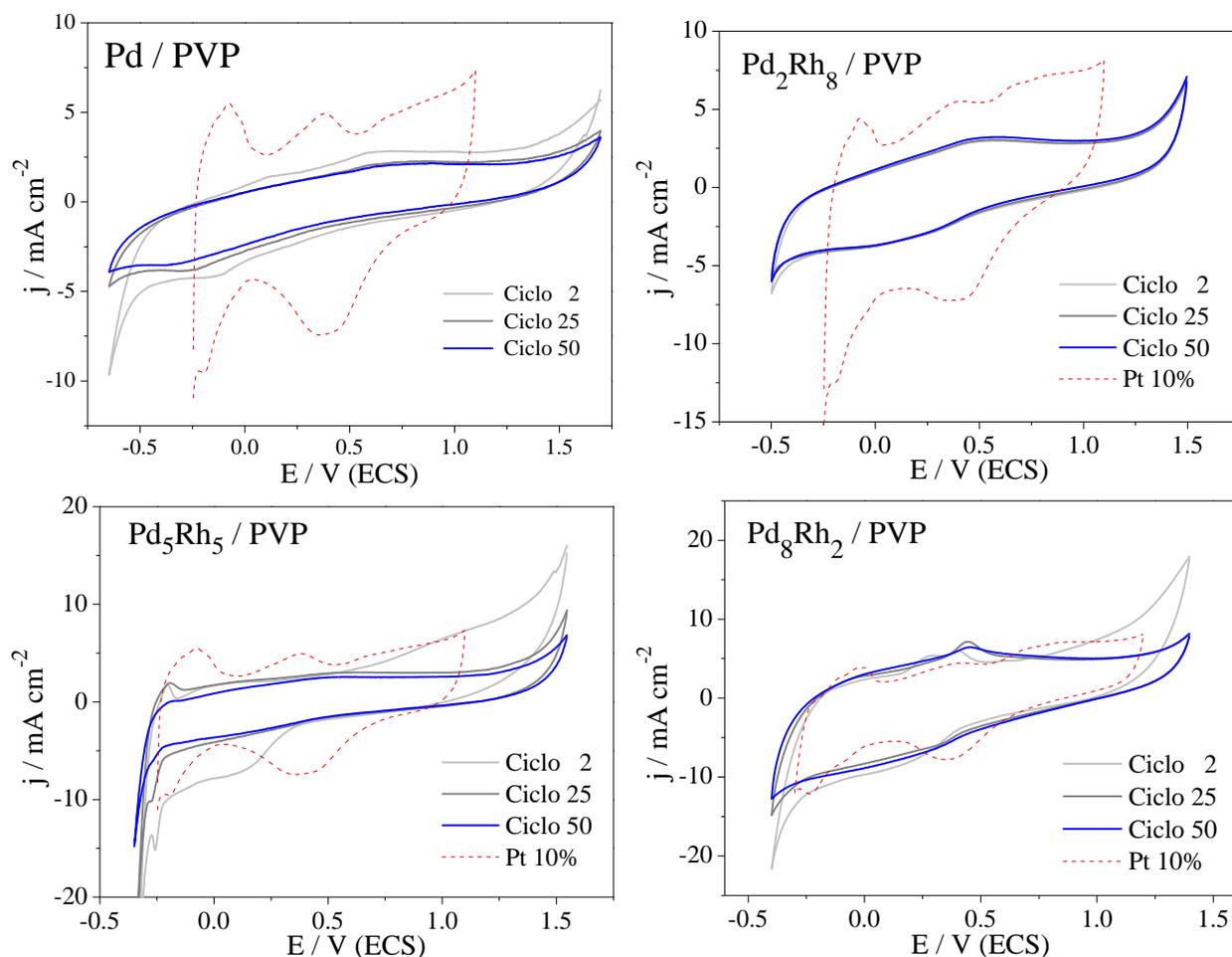
Para la determinación del orden de reacción se realizó un gráfico de  $\log i$  vs  $\log(1 - i/i_{lim})$  a diferentes valores de potencial seleccionados dentro de la zona de control mixto. En dichos gráficos, la pendiente de la respuesta lineal equivalente a los datos obtenidos indica el orden de reacción. En la **Figura 38** se presentan estas gráficas para los sistemas estabilizados con HDA, donde se comprueba que el orden de reacción en estos sistemas tiende a 1, correspondiente a la RRO mediante ruta directa, como previamente se concluyó con los gráficos de Koutecky-Levich.



**Figura 38.** Orden de reacción de los electrodos de Pd y Pd<sub>3</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con diferentes cantidades de HDA a diferentes potenciales.

### 3.5.2 Nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con PVP

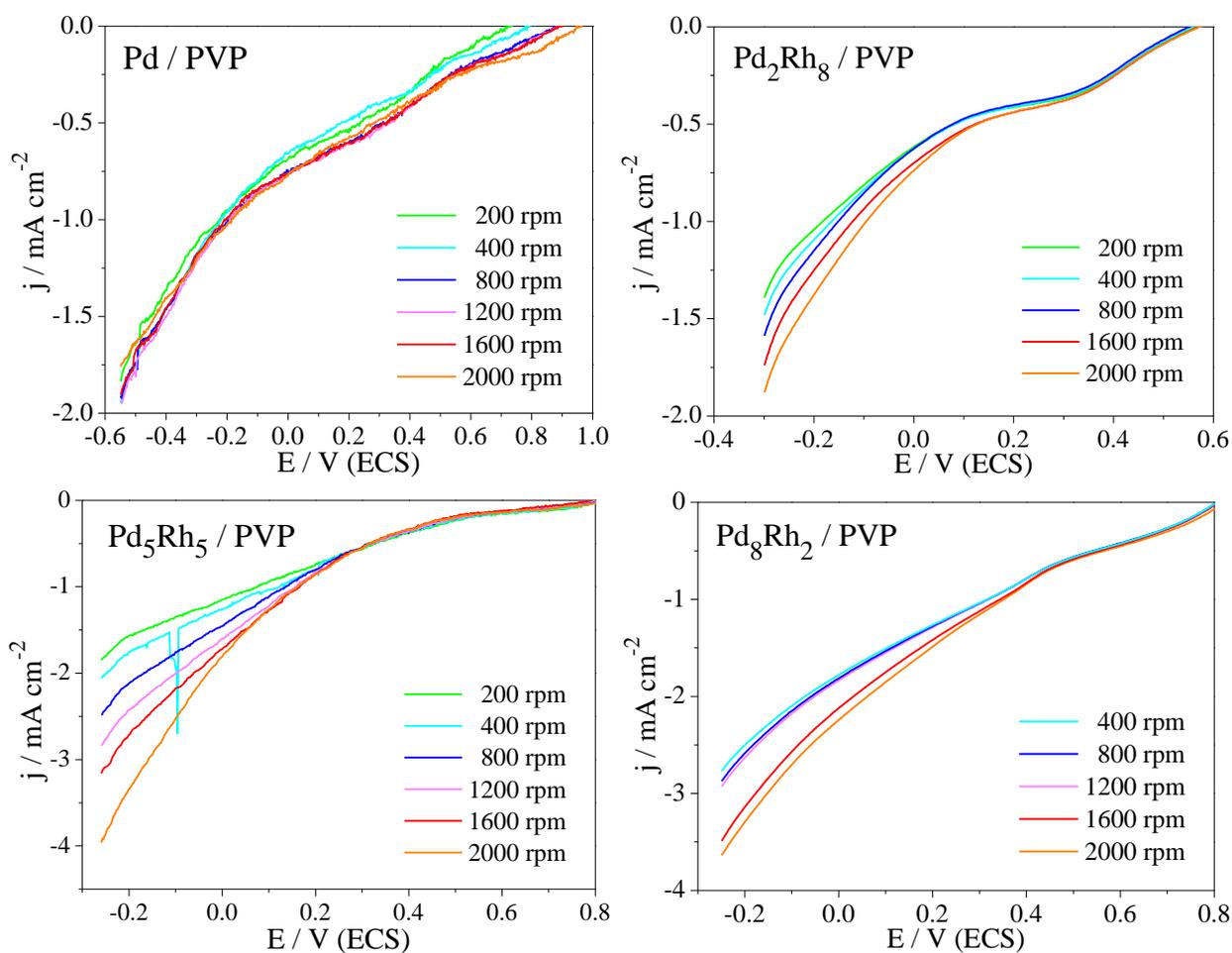
En la **Figura 39** se muestran los voltamperogramas cíclicos (ciclos 2, 25 y 50) de los sistemas estabilizados con PVP, donde la densidad de corriente se expresa en función del área geométrica del electrodo de trabajo. Se observa que la densidad de corriente, aunque menos notorio en el sistema Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/PVP, presenta una disminución en el ciclo 50 de todos los sistemas. En el sistema Pd/PVP se observa un pico alrededor de -0.15 V (ciclo 2), que se va desplazando hasta alcanzar -0.3 V aproximadamente en el ciclo 50, el cual se atribuye a la reducción de O<sub>2</sub>. Las mayores densidades de corriente se obtuvieron en el Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>/PVP, donde además se observan dos picos de oxidación en 0.27 y 0.4 V (ciclo 2), que se van uniendo hasta formar un solo pico en el ciclo 50 en 0.45 V, lo que no se aprecia en los demás sistemas. En el sistema Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub>, se distinguen en el ciclo 2 un pico catódico cercano al potencial de evolución de H<sub>2</sub>, en -0.25 V que se atribuye a un proceso de adsorción de H<sub>2</sub> en el Rh, y su correspondiente pico de oxidación en -0.2 V, cuyas densidades disminuyen progresivamente hasta desaparecer en el ciclo 50. Además, un pico ancho muy tenue



**Figura 39.** Voltamperogramas cíclicos de las nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizados con PVP en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M saturado de N<sub>2</sub>, con velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup>.

se encuentra en  $\sim 1.0$  V, que se atribuye a la formación superficial de óxido de rodio, y su reducción se observa en  $\sim 0.15$  V [70]. En los sistemas  $\text{Pd}_2\text{Rh}_8$  y  $\text{Pd}_8\text{Rh}_2$  no se observan los picos correspondientes a la adsorción de  $\text{H}_2$ , pero se distinguen tenuemente en  $\sim 0.5$  V los picos de formación de óxido de rodio y su reducción en  $\sim 0.2$  V.

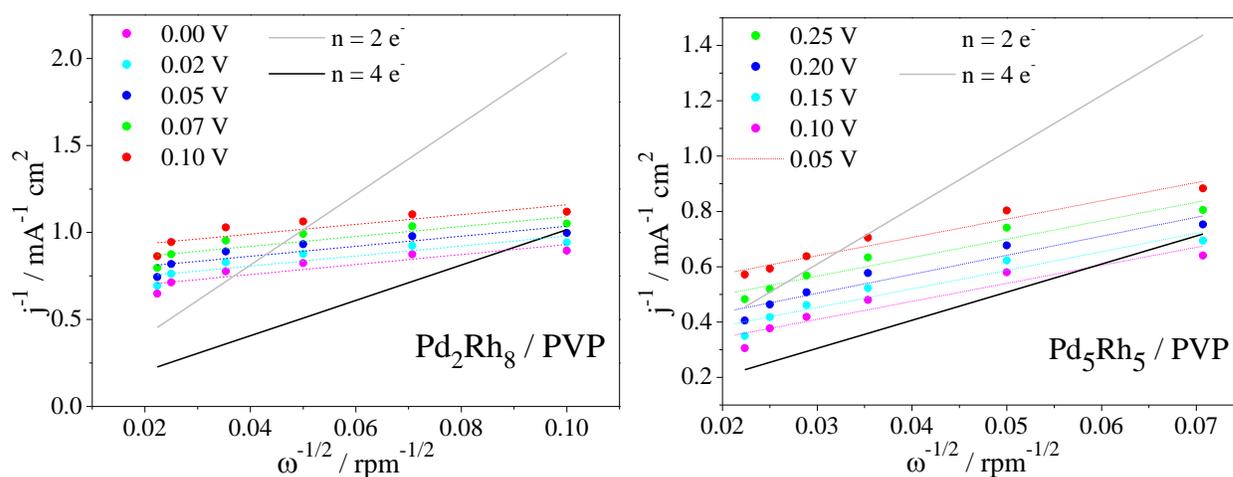
En las curvas de polarización de la RRO con los sistemas estabilizados con PVP (**Figura 40**) no se pueden identificar las tres regiones características, sin embargo, las densidades de corriente obtenidas en estos sistemas son comparables con las obtenidas en los sistemas bimetalícos estabilizados con HDA. En los sistemas  $\text{Pd}_2\text{Rh}_8/\text{PVP}$  y  $\text{Pd}_8\text{Rh}_2/\text{PVP}$  se puede apreciar una región de control cinético entre 0.4 y 0.8 V aproximadamente, donde la corriente no depende de la velocidad de rotación. La segunda región, de control mixto, corresponde al intervalo en el cual se separan las curvas de acuerdo a la velocidad de rotación; en esta región la densidad de corriente es controlada tanto por procesos cinéticos como por procesos difusivos, que se encuentra -0.3 y 0.4 V. En el caso de  $\text{Pd}_5\text{Rh}_5/\text{PVP}$  la región de control cinético se encuentra entre 0.25 y 0.8 V, y la



**Figura 40.** Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd y  $\text{Pd}_n\text{Rh}_m$  estabilizadas con PVP en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, con velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

región de control mixto entre -0.3 y 0.25 V. La ausencia de una meseta en la tercera región (control difusivo) en los tres sistemas bimetalícos significa que, aunque el proceso está controlado por el transporte de  $O_2$  a la superficie del electrodo, la transferencia electrónica contribuye a la densidad de corriente producida, hecho que puede atribuirse al desarrollo de procesos de electrodo irreversibles (o al bajo espesor de la tinta depositada sobre el electrodo de trabajo) [8].

Comparando los cuatro sistemas, observamos que la densidad de corriente mayor se obtuvo en los sistemas  $Pd_5Rh_5/PVP$  y  $Pd_8Rh_2/PVP$ , confirmando que combinar el Pd con otros metales como el Rh mejora la actividad electrocatalítica del mismo en la RRO mediante un mecanismo directo de reducción por 4 electrones.

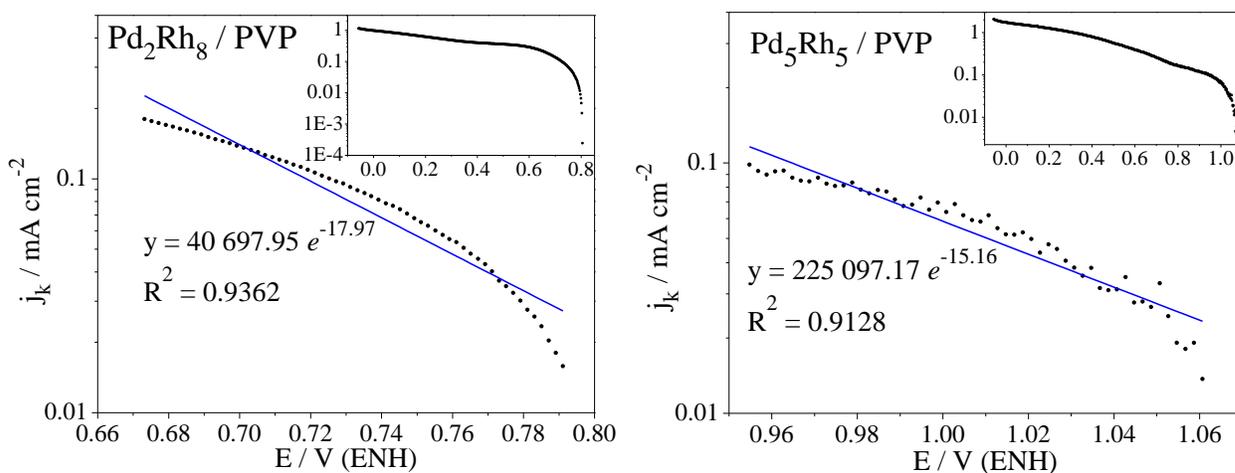


**Figura 41.** Gráficas de Koutecky-Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica para  $Pd_2Rh_8$  y  $Pd_5Rh_5$  estabilizados con PVP (metal/PVP = 10 % peso).

De la misma manera que en los sistemas estabilizados con HDA, se utilizó el gráfico de Koutecky-Levich (**Figura 41**) para determinar el número de electrones transferidos en la RRO, los cuales corresponden a 4 electrones transferidos. Las pendientes de Koutecky-Levich obtenidas fueron  $2.34 \times 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  y  $1.50 \times 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  para  $Pd_2Rh_8/PVP$  y  $Pd_5Rh_5/PVP$ , respectivamente. Las corrientes límite se calcularon a partir de las pendientes de Koutecky-Levich obtenidas, y se presentan en la **Tabla 18**. Los valores reportados como N.C. no fueron calculados, debido a que no se tienen curvas de polarización a esas velocidades de rotación.

**Tabla 18.** Corrientes límite de los sistemas de  $Pd_xRh_y$  estabilizados con PVP (Rh/PVP = 10 % peso), a diferentes velocidades de rotación.

Sistema	$i_{lim} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$					
	200 rpm	400 rpm	800 rpm	1200 rpm	1600 rpm	2000 rpm
$Pd_2Rh_8 / PVP$	3.30	4.67	6.61	N.C.	9.34	10.45
$Pd_5Rh_5 / PVP$	2.13	3.01	4.25	5.21	6.02	6.73



**Figura 42.** Gráficas de Tafel de la RRO sobre electrodos de  $Pd_xRh_y$  estabilizados con PVP (metal/PVP = 10 % peso), en  $H_2SO_4$  0.5 M.

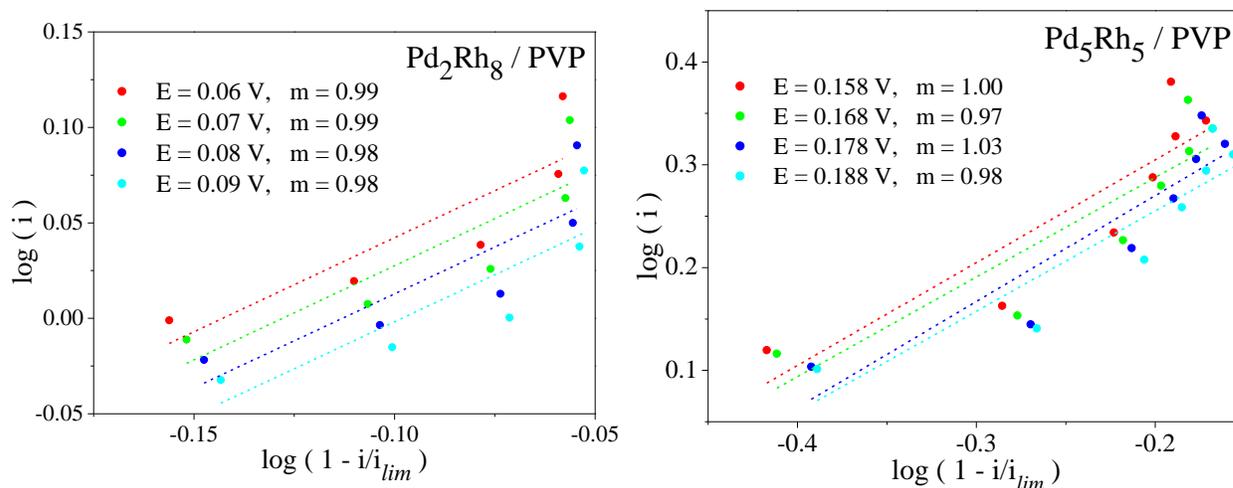
Las gráficas de Tafel de los sistemas estabilizados con PVP se obtuvieron a partir de las corrientes cinéticas calculadas respecto a las corrientes límite previamente reportadas; la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia se calcularon empleando valores de sobrepotencial bajos, como se puede apreciar en la **Figura 42**. Los parámetros cinéticos obtenidos a partir de estos gráficos se presentan en la **Tabla 19**.

**Tabla 19.** Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO de los electrodos de  $Pd_xRh_y$  estabilizados con PVP (metal/PVP = 10 % peso) en  $H_2SO_4$  0.5 M.

Sistema	OCP V (ENH)	-b mV dec <sup>-1</sup>	$\alpha$	$i_0$ mA cm <sup>-2</sup>	n	$\eta$
Pd <sub>2</sub> Rh <sub>8</sub> / PVP	0.399	128.14	0.462	$1.0919 \times 10^{-5}$	4	0.830
Pd <sub>5</sub> Rh <sub>5</sub> / PVP	0.553	137.76	0.430	$1.0052 \times 10^{-3}$	4	0.676

El sistema que presenta un mejor desempeño electrocatalítico en la RRO es el Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub>/PVP, con una densidad de corriente de intercambio dos órdenes de magnitud mayor y un sobrepotencial de la mitad que el Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/PVP.

El orden de reacción obtenido a partir de los gráficos de  $\log i$  vs  $\log\left(1 - \frac{i}{i_{lim}}\right)$  a diferentes valores de potencial dentro de la zona de control mixto (**Figura 43**) corrobora que la RRO en los electrodos de  $Pd_xRh_y$  estabilizados con PVP se lleva a cabo mediante una ruta directa, de acuerdo a las gráficas de Koutecky-Levich de los mismos, encontrándose dicho orden de reacción en  $1 \pm 0.03$ .



**Figura 43.** Orden de reacción de los electrodos de  $Pd_xRh_y$  estabilizados con PVP (metal/PVP = 10 % peso).

Respecto al tamaño de las nanopartículas, en diversos sistemas de nanopartículas con  $d < 5$  nm se ha reportado una disminución de la respuesta electroquímica de las nanopartículas al disminuir el tamaño. Este efecto se ha atribuido principalmente a factores estructurales [71]. Por factores estructurales se hace referencia a la geometría de la partícula, de la cual depende la cantidad de defectos de borde presentes; mediante consideraciones geométricas se puede saber que al disminuir el tamaño de partícula, la proporción de “átomos de borde” respecto a las áreas “planas” aumenta, lo cual afecta el potencial de oxidación del CO reduciendo la actividad en la RRO [72]. Dicho efecto también ha sido reportado para las reacciones de oxidación de metanol, ácido fórmico y formaldehído [73]. Adicionalmente, con el incremento en la proporción de defectos de borde las propiedades electrónicas de las partículas se ven modificadas, lo que puede facilitar la adsorción de H, OH y CO en las partículas metálicas, afectando la reactividad química de la partícula e inhibiendo así la actividad en la RRO [74].

Por otro lado, la interacción de las partículas metálicas con el soporte de carbón puede modificar la actividad específica de las partículas. Cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, una proporción mayor de la misma interactúa con el soporte, lo que puede incrementar la transferencia de carga entre el soporte y las partículas metálicas, modificando ligeramente la actividad electrocatalítica [71].

Es posible que el bajo desempeño de los catalizadores ocurra debido a una mala dispersión de los mismos en el electrodo. Se puede llegar a esta conclusión debido a que en otros trabajos se han atribuido bajos valores de resistencia a la transferencia de carga y resistencia iónica a la formación de zonas trifásicas en el catalizador, la cual se logra teniendo una adecuada dispersión de las partículas [4]. Esta zona trifásica incluye el reactivo ( $O_2$ ), los electrones (catalizador) y los protones

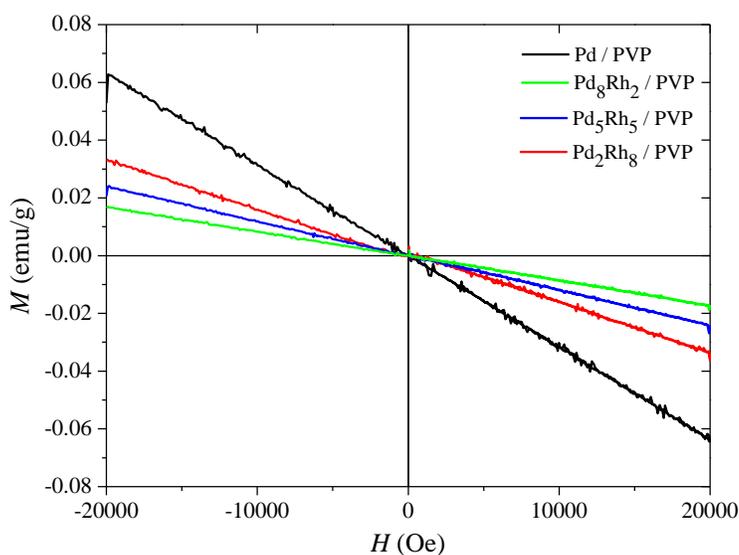
(electrolito), y su aumento mejora considerablemente la calidad del electrodo, y por lo tanto, el desempeño de la celda, debido a que en ella es donde se lleva a cabo la reacción electroquímica.

### 3.6 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Debido que la evaluación del desempeño electroquímico de las nanopartículas estabilizadas con PVP resultó una tarea complicada por no lograr una buena adherencia de la tinta, se buscó evaluar otras propiedades que permitieran encontrar una aplicación alternativa para las mismas. En este contexto, las propiedades magnéticas de los materiales permiten que éstos tengan aplicaciones diversas. Por ejemplo, materiales ferromagnéticos han sido utilizados para almacenar audios, vídeo y datos en cintas magnéticas [85] y discos magnéticos [86]. Por otro lado, materiales diamagnéticos, como el bismuto y el grafito, han sido utilizados para la exploración petrolera [87] y, más recientemente, propuestos en sistemas de levitación diamagnética para el ensamblaje de componentes electrónicos [87] y [88] y en sensores de viscosidad y densidad [89].

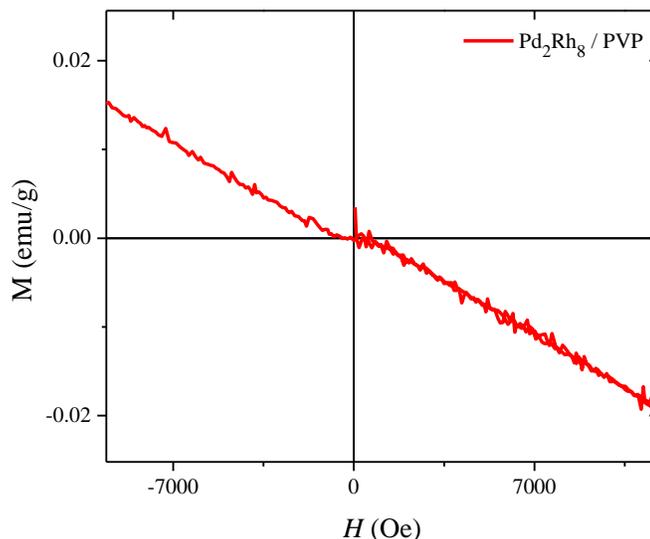
#### 3.6.1 Nanopartículas de Pd y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> estabilizadas con PVP

En las curvas M-H de los sistemas bimetálicos Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>/PVP (**Figura 44**) se observan señales muy débiles y con ruido, indicativo de que la respuesta del material se encuentra muy cercana al límite de resolución del equipo. La forma de las curvas, con pendientes negativas, corresponden a la respuesta de materiales diamagnéticos, es decir, los átomos de las nanopartículas no tienen un momento magnético propio, sino que dependen de la aplicación de un campo magnético externo. La obtención de una respuesta magnética negativa implica que la susceptibilidad magnética  $\chi = M/H$  de las nanopartículas es también negativa, es decir, el momento magnético observado es atribuido a los átomos de las nanopartículas, como consecuencia de la ley de Lenz a nivel orbital.



**Figura 44.** Curvas M-H de los sistemas de Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> sintetizados en THF y estabilizados con PVP.

Además, se puede observar que hay una dependencia de la susceptibilidad magnética respecto a la cantidad de Rh presente en los sistemas, efecto que se puede apreciar mejor en el sistema  $\text{Pd}_2\text{Rh}_8/\text{PVP}$ , mediante un acercamiento en la región cercana al origen (**Figura 45**). Esto es indicativo de que existe un momento magnético muy reducido por átomo en las nanopartículas, el cual se atribuye a la existencia de un electrón desapareado en los átomos de Rh.



**Figura 45.** Acercamiento de la curva  $M$ - $H$  del sistema  $\text{Pd}_2\text{Rh}_8$  sintetizado en THF y estabilizado con PVP.

En este sentido, la muestra que se acerca más al comportamiento del Pd, contrario a lo esperado, es la que tiene mayor cantidad de Rh, debido a que se esperaría que a medida que aumenta la cantidad de paladio en el sistema bimetalico se aproxime más a la respuesta que presenta del Pd puro. Sin embargo, el efecto contrario observado indica que existe una fuerte interacción química entre Pd-Rh, indicando la obtención de una aleación entre los dos elementos. No obstante, estudios con mayor detalle se requieren para confirmar la formación de dicha aleación.

Por último, comparando los resultados electroquímicos y magnéticos, se puede concluir que no existe una dependencia directa entre el desempeño electroquímico y magnético de las muestras al ser evaluadas bajo condiciones similares.

## 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de Pd, Ni, Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> y Pd<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub> a partir de precursores organometálicos en presencia de estabilizantes (TDA y HDA) y de un estabilizante clásico (PVP). Se demostró que mediante esta metodología de síntesis de un solo paso sin condiciones experimentales extremas se logran obtener sistemas de nanopartículas bimetálicas con tamaños menores a 10 nm, con PDI's bajos.

A partir de los espectros de FTIR se puede concluir que los estabilizantes con el grupo funcional NH<sub>2</sub> permiten obtener nanopartículas aisladas debido a su coordinación en la superficie metálica de las nanopartículas mediante el par de electrones libres del nitrógeno. En las micrografías TEM se observó que la proporción molar del estabilizante es un factor determinante en la morfología y dispersión de las nanopartículas obtenidas, ya que no sólo ejerce un efecto estabilizante, sino que además influye en la morfología de las nanopartículas obtenidas, pues con bajas cantidades de aminas se observa una tendencia a la formación de partículas alargadas, mientras que al aumentar la cantidad de amina se observa una tendencia a la formación de nanopartículas semiesféricas o irregulares.

De igual manera, mediante FTIR se determinó la presencia de la PVP, que tiene varios tipos de interacción con la nanopartícula metálica, ya sea del grupo carboxilo, los electrones libres del átomo de nitrógeno, o la cadena hidrocarbonada. Este estabilizante permite la obtención de sistemas monodispersos debido a que el espaciamiento entre las nanopartículas es mayor, lográndose así tamaños menores a 5 nm, con buena dispersión, como se observa en las micrografías TEM presentadas.

Mediante ICP y EDS se comprobó la obtención de sistemas de nanopartículas bimetálicas y se demostró el efecto de las diferentes velocidades de descomposición de los precursores en la composición final de las partículas.

En cuanto a la evaluación electroquímica, en todos los sistemas evaluados se observó la ocurrencia de la RRO mediante la ruta directa, preferencialmente, con un orden de reacción 1. Los mejores parámetros cinéticos se obtuvieron en los sistemas bimetálicos Pd<sub>2</sub>Rh<sub>8</sub>/HDA (5 eq.), Pd<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>/HDA (5 eq.) y Pd<sub>5</sub>Rh<sub>5</sub>/PVP (metal/PVP = 10% peso), que mostraron desempeños electrocatalíticos similares, demostrándose así que la adición de un segundo material mejora la actividad electrocatalítica del Pd hacia la RRO. Durante la evaluación se observó una inestabilidad en los

sistemas estabilizados con HDA, debido a que éste es un ligando de coordinación débil, permitiendo que exista una tendencia de las nanopartículas a aglomerarse.

Se encontró que las nanopartículas de Pd son diamagnéticas, con un efecto directo de la cantidad de Rh presente en el sistema, indicativo de que el Rh tiene un momento magnético muy pequeño, debido a sus electrones desapareados.

## 5. RECOMENDACIONES

- Realizar mapeos elementales de partículas individuales de los sistemas bimetálicos para determinar el tipo de estructura de las nanopartículas bimetálicas sintetizadas (aleación, núcleo-coraza o heteroestructuras).
- Verificar los patrones de puntos de difracción de electrones obtenidos y adquirir los patrones faltantes.
- Caracterizar morfológicamente los electrodos de los sistemas de Pd/HDA (1, 2 y 5 eq.) antes y después de la evaluación electroquímica para corroborar si las nanopartículas se están aglomerando.
- Corroborar los contenidos metálicos de los sistemas de Pd estabilizados con 1 y 2 eq. de HDA, obtenidos mediante ICP.
- Evaluar electroquímicamente los sistemas de  $Pd_xRh_y$  en la reacción de oxidación de hidrógeno, para estimar la eficiencia del catalizador en una celda de combustible de membrana de intercambio protónico y comparar su desempeño con el Pt comercial.
- Evaluar electroquímicamente los sistemas de  $Pd_xNi_y$  en las reacciones de reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno, estimar su eficiencia en una celda de combustible de membrana de intercambio protónico y comparar su desempeño con el Pt comercial.
- Sintetizar, caracterizar y evaluar electroquímicamente nanopartículas de Rh en las mismas condiciones que los sistemas reportados, para determinar la contribución del Rh en el desempeño electrocatalítico de los sistemas bimetálicos  $Pd_xRh_y$ .

## APÉNDICE A

### ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas, cuando se encuentran en un sistema coloidal, son afectadas por dos tipos de fuerzas físicas débiles, de atracción y de repulsión. Si se les permite acercarse lo suficiente entre ellas, las fuerzas de atracción de van der Waals propiciarán la formación de aglomerados. Sin embargo, si se encuentran estabilizadas, serán coloides cinéticamente estables [11]. Para lograr esta estabilización existen tres métodos diferentes: la estabilización electrostática, que se fundamenta en la doble capa eléctrica que rodea a la partícula, la estabilización estérica y la estabilización por ligandos, que son barreras físicas entre partícula y partícula.

#### **Estabilización electrostática**

La estabilización electrostática ocurre cuando las partículas tienen una carga neta, ya sea positiva o negativa. Al encontrarse dispersas en un medio, interactúan con los iones del mismo y existe un intercambio protónico, generando grupos cargados en la superficie de la nanopartícula. Los grupos cargados atraen contra-iones que se asocian fuertemente a la superficie y ejercen un dominio en la capa difusa (o doble capa eléctrica) de la nanopartícula. El grosor de la doble capa se conoce como longitud Debye, y es inversamente proporcional a la fuerza iónica del medio. La estabilización ocurre porque las nanopartículas con la misma carga superficial se repelen entre sí. Si el medio no tiene la suficiente fuerza iónica, la longitud Debye disminuye y, al aproximarse lo suficiente, las nanopartículas tienden a aglomerarse [11].

#### **Estabilización estérica**

La estabilización estérica ocurre normalmente mediante el uso de polímeros, que al interactuar con el medio de reacción forman un acomodo con “vacíos” o “huecos” que actúan como nanoreactores, dentro de los cuales la cantidad de precursor presente en dicho hueco, reacciona y crece. Así, el tamaño y la morfología de la partícula en este caso está controlado por la concentración de la solución y el tamaño y monodispersidad de los nanoreactores formados. Las nanopartículas estabilizadas estéricamente muestran poca o nula interacción química con el polímero [57].

## **Estabilización por surfactantes**

Existen diversos surfactantes o ligandos que pueden interactuar con la superficie de las nanopartículas, envolviéndola para evitar su crecimiento. Incluso pueden ser selectivos a algunas fases cristalinas, controlando un crecimiento anisotrópico de la partícula [75] para formar cubos, barras o alambres. Estos ligandos contienen átomos como N, S, Si, P, entre otros, que por su dipolo, pueden coordinarse a la superficie metálica de la nanopartícula y por lo tanto se les llama átomos coordinantes [57].

# APÉNDICE B

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### Dispersión Dinámica de Luz

La técnica de DDL nos permite obtener una medida del diámetro hidrodinámico o diámetro Stokes de las partículas, el cual se puede definir como el diámetro de una partícula esférica hipotética que se difunde de la misma manera que la partícula que está siendo medida, aunque en realidad las partículas medidas no sean esféricas, son dinámicas y se encuentran solvatadas. Debido a estas consideraciones, el diámetro hidrodinámico obtenido será sólo un indicativo del tamaño aparente de la partícula solvatada en solución [52].

Esta técnica es ideal para la determinación del tamaño de partículas submicrónicas ( $< 1 \mu m$ ). Su funcionamiento se basa en la interacción de un haz de luz láser con la materia, lo que induce la formación de un dipolo eléctrico oscilante en la partícula. Este dipolo dispersará la luz incidente [11]. El fundamento consiste en registrar las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada, que proporcionarán una constante de la función de auto correlación para obtener un coeficiente de difusión que da información sobre el tamaño de la partícula, donde el límite inferior de tamaño se determina por el ruido experimental (que depende del índice de refracción) y el límite superior se determina por la sedimentación de las partículas (que depende de la densidad y la viscosidad del solvente) [76]. En un sistema diluido, las partículas más pequeñas difunden más rápido, mientras que partículas más grandes se mueven lentamente, y el diámetro hidrodinámico de las partículas se puede obtener a partir de la ecuación Stokes-Einstein (ecuación 9):

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad 9$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\eta$  la viscosidad del medio  $T$  la temperatura y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Sin embargo, la dispersión varía con potencia 6 (o proporcional) cuando las partículas son menores que 1/20 de la longitud de onda del haz incidente y con potencia 2 cuando son mayores, lo cual hace la técnica poco confiable cuando las partículas son muy grandes, la distribución de tamaños es muy amplia o existen varias poblaciones de partículas de distintos tamaños [11].

Uno de los datos que arroja el equipo, es el índice de polidispersidad. Este índice es calculado en base a un ajuste de dos parámetros, es adimensional y raramente adquiere valores menores a 0.5 (salvo con partículas altamente monodispersas), mientras que valores mayores a 0.7 indican que a muestra tiene una distribución de tamaños muy amplia [76].

## **Microscopía Electrónica y Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X**

Un microscopio electrónico se caracteriza por usar electrones en lugar de luz, lo que incrementa la resolución varios órdenes de magnitud hasta un nivel atómico. Existen dos tipos de microscopios electrónicos, el de barrido y el de transmisión, aunque equipos modernos combinan ambas modalidades. La interacción del haz de electrones con la muestra nos permite obtener información sobre la composición química, morfología y estructura del espécimen. Esta técnica requiere alto vacío y las muestras deben ser conductoras, aunque actualmente los dispositivos equipados con una pistola de emisión de campo (FEG, *Field Emission Gun*) permiten analizar muestras no conductoras a bajos voltajes de aceleración.

Cuando el microscopio es de barrido, la sonda de electrones se barre sobre la superficie de la muestra y la señal detectada (que no tiene interferencia de la sonda transmitida) de los electrones secundarios o los retro-dispersados se graba para obtener la información deseada [11]. Además, con un detector de rayos X adecuado, se puede obtener información sobre la composición química de la muestra.

Cuando el microscopio electrónico es de transmisión, la muestra es irradiada con un haz paralelo de electrones, el detector (pantalla fluorescente y/o cámara CCD) se encuentra debajo de la muestra y la información se obtiene de los electrones transmitidos, que pasan a través de la misma. Debido a esto, las muestras deben ser muy delgadas, si es de interés sólo la morfología, puede ser de algunos  $\mu\text{m}$ , pero si se desean espectroscopías analíticas (de pérdida de energía electrónica o de energías dispersivas de rayos X, EED) deben ser más delgadas, menores a 100 nm. Mediante la difracción de electrones se puede obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra [76].

## **Espectrometría de masas con Plasma Acoplado Inductivamente [77]**

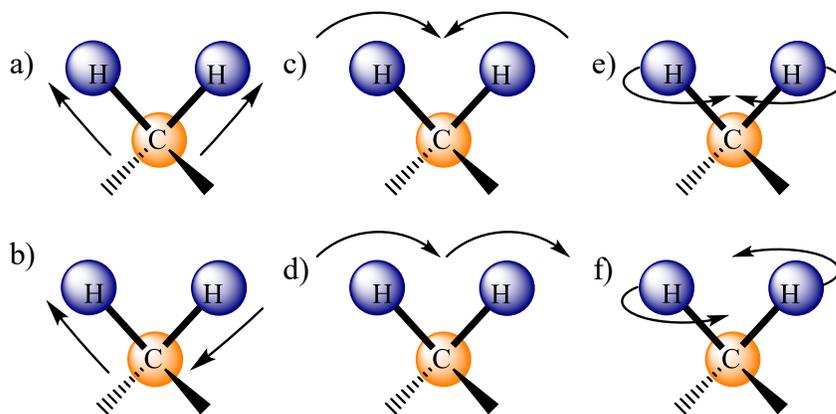
La EM-PAI es una técnica que permite detectar trazas de metales en concentraciones mínimas (ppm). Sus componentes principales son el nebulizador, cámara de esparido, generador de plasma,

conos de interfaz, cámara de vacío, óptica iónica, analizador de masas y detector. Su funcionamiento consiste en bombear la solución de la muestra en el esprayador, que lo transforma en un aerosol fino mezclado con gas argón. Dicho aerosol se lleva a al generador de plasma mediante un inyector. El plasma se genera en un tubo de cuarzo por la acción de un campo magnético intenso, producido mediante radiofrecuencia, que ioniza el gas; cuando este gas ionizado interactúa con electrones acelerados a alto voltaje, forma el plasma en el extremo del tubo de cuarzo. El plasma genera cationes que atraviesan la interfaz, la cual está constituida por algunos conos metálicos y se mantiene en vacío (1 - 2 torr). Una vez extraídos de la interfaz, los iones pasan a través de una serie de lentes, llamadas la óptica iónica, cuya función es enfocar electrostáticamente el haz de iones y detener los fotones, partículas y especies neutras, evitando que lleguen al dispositivo separador de masas, que se encuentra en la cámara principal de vacío ( $10^{-3}$  torr) y dirige los iones de una razón masa-carga específica hacia el detector. Los detectores más comunes son los dínodos, éstos convierten los iones en señales eléctricas que serán procesadas en el ordenador.

### **Espectroscopía IR por Transformada de Fourier**

La IRTF es una técnica que permite obtener información sobre el tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en una muestra, siendo su aplicación principal la determinación de estructura química de compuestos orgánicos.

El fundamento de la técnica consiste en detectar las frecuencias características a las cuáles ocurren las vibraciones de los átomos de una molécula, tomando como base que la diferencia energética entre el estado basal y el primer estado excitado de los modos vibracionales corresponde a la energía de la radiación en el espectro IR [78]. Los estados de vibración permitidos de la molécula determinan las bandas de absorción presentes en el espectro IR, y se pueden clasificar de acuerdo a la dirección en vibraciones de tensión o estiramientos, en los cuales cambia la longitud del enlace, y vibraciones de flexión o deformaciones, donde cambian los ángulos de enlace [79]. Los estiramientos pueden ser simétricos o asimétricos, y las deformaciones pueden ser dentro del plano o fuera del plano, como se ven en la **Figura 46** [63].



*Figura 46. Tipos de movimientos de vibración de una molécula activos en el IR: a) estiramiento simétrico, b) estiramiento asimétrico, c) tijereteo, d) balanceo, e) aleteo y f) torsión.*

Para la preparación de las muestras se pueden emplear diversas sales en polvo, como KBr, KCl o CsI, que se comprimen hasta formar pequeños discos transparentes. Si se agrega una pequeña cantidad de muestra en polvo antes de comprimir la sal, se forma una solución sólida, que permite analizar la muestra mediante IRTF. Es importante considerar que este método de preparación de muestras sólo se puede aplicar si no existe el riesgo de que haya un intercambio iónico entre la sal y la muestra [78].

### **Magnetometría de muestra vibrante (MMV)**

Un magnetómetro de muestra vibrante permite determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética de una muestra. Su funcionamiento consiste en la medición del momento magnético de la muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, arrojando como resultado una curva de magnetización en función del campo magnético (M vs. H). La MMV es una técnica de inducción, es decir, involucra la medición de un voltaje inducido en una bobina por un cambio de flujo, el cual se puede originar debido a la variación en el campo magnético aplicado, de la posición de la bobina, o de la posición de la muestra [80].

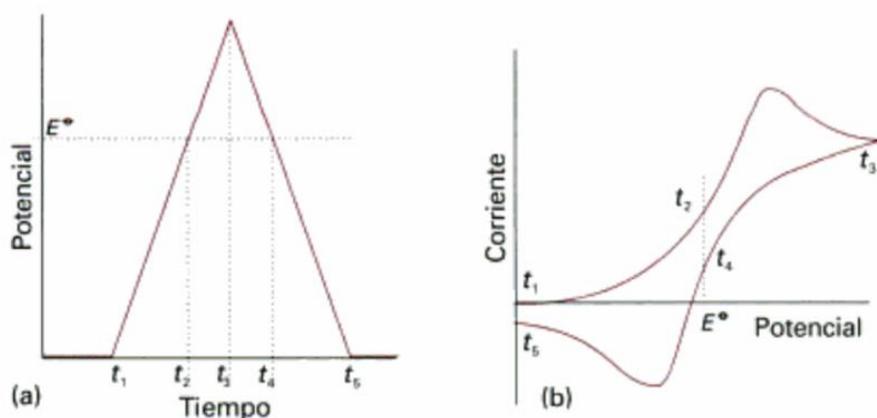
# APÉNDICE C

## TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

### Voltametría cíclica

La Voltametría cíclica es una técnica donde se observan los cambios en la corriente al variar el potencial del electrodo y nos permite estudiar los procesos en los electrodos. Se puede utilizar para identificar las especies presentes en la solución y para determinar su concentración mediante una serie de cálculos, además aporta información sobre la reversibilidad de la reacción. Con el propósito de identificación, la Voltametría cíclica monitorea cuatro propiedades de un sistema redox: el potencial de pico, la pendiente de la onda, la reversibilidad y el efecto de modificación del electrolito de apoyo [81].

En la Voltametría cíclica se aplica al electrodo de trabajo un potencial en forma de diente de sierra y se registra la corriente. Un voltamperograma cíclico típico se muestra en la **Figura 47**. La forma de la curva es inicialmente como la de un experimento de



*Figura 47. Cambio de potencial en función del tiempo (a) y curva corriente/potencial resultante (b) en una voltametría cíclica.*

barrido lineal, pero

después de la inversión del barrido hay un rápido cambio de corriente a causa de la alta concentración de especies oxidables cerca del electrodo que fueron generadas en el barrido reductor. Cuando el potencial está cercano al valor requerido para oxidar la especie reducida, hay una importante corriente anódica hasta que se haya completado toda la oxidación, y la corriente vuelve a cero. Cuando se puede invertir la reacción de reducción en el electrodo, el voltamperograma cíclico es aproximadamente simétrico alrededor del potencial estándar del par [82].

## Tafel

La ecuación de Butler-Volmer expresa la relación entre la corriente anódica neta fluyendo en el electrodo,  $i_{\text{net}}$  y el sobrepotencial,  $\eta$ . La curva de  $i$  vs  $\eta$  obtenida al graficar la ecuación de Butler-Volmer, cuando el sobrepotencial  $\eta$  es numéricamente pequeño, se llama aproximación de bajo campo; y cuando es alto  $|\eta| > 1 \text{ V}$ , constituye la aproximación de alto campo, conocida como técnica de Tafel. En estas circunstancias, la ecuación de Butler-Volmer se resume con la expresión:

$$\eta = b \log i_0 \pm b \log i \quad 10$$

desarrollada en 1905 por Tafel (ecuación 10) y donde, la pendiente de Tafel (ecuación 11) se define de la siguiente manera:

$$b = \frac{2.303 RT}{(1 - \alpha)zF} \quad 11$$

El que una especie sea o no pasiva depende de la forma de la intersección de los diagramas individuales de polarización anódica y catódica, que en conjunto representan la gráfica de Tafel, como se muestra en la **Figura 48**. En estos diagramas se superponen las curvas de polarización anódica y catódica,  $E_{\text{corr}}$  corresponde al punto de intersección de las curvas anódicas y catódicas. En la proximidad de  $E_{\text{corr}}$  ambas corrientes están presentes, pero experimentalmente sólo es posible medir la corriente neta. Si la curva catódica corta a la anódica sólo en la región pasiva, el material se pasivará espontáneamente. Si la curva catódica corta a la anódica en la región activa, la especie sufre la corrosión rápidamente [83].

## Electrodo de disco rotatorio (EDR) [84]

El electrodo de disco rotatorio es un sistema de electrodo de convección forzada, con los cuales se tiene la ventaja de alcanzar el estado estacionario más rápido y así, obtener mediciones con mayor precisión. Este electrodo consiste en un cilindro de material conductor inmerso en un material aislante, siendo crucial que la solución no filtre entre el material de electrodo y el aislante y que la

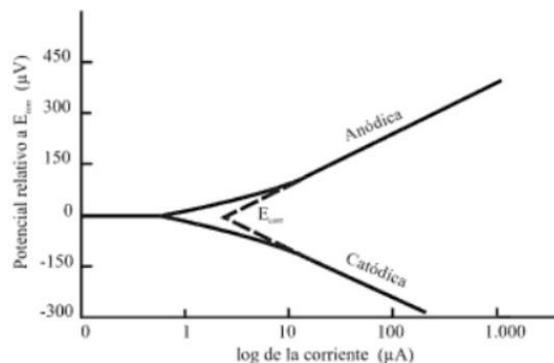


Figura 48. Diagrama de Tafel.

velocidad de rotación sea lo suficientemente baja para que se mantenga un flujo laminar. El tratamiento más simple de los sistemas de convección forzada se basa en la formación de la capa de Levich, que se “adhiera” al electrodo y gira con él, en la cual se asume que la convección mantiene la concentración de las especies hasta cierta distancia  $\delta$  uniforme e igual que el valor de la solución en bulto. Dentro de esta capa ( $0 \leq x \leq \delta$ ) no ocurre ningún movimiento de la solución, y la transferencia de masa se lleva a cabo únicamente mediante difusión. Para el tratamiento de estos sistemas se utilizan la ecuación de convección-difusión y el perfil de velocidades.

El perfil de velocidades de un fluido cerca de un disco rotatorio fue obtenido por von Karman y Cochran, mediante la resolución de las ecuaciones hidrodinámicas en condiciones estacionarias, para valores pequeños de  $y$ , y por Levich para  $y$  mayores. Para el EDR las variables importantes son la velocidad normal ( $v_y$ ) y la velocidad radial ( $v_\omega$ ).

En la ecuación de convección-difusión se considera despreciable el término de migración debido al exceso de electrolito; y su tratamiento se lleva a cabo considerando que la difusión es lineal. Así, la ecuación de convección-difusión se puede resumir con la ecuación de Levich (ecuación 12):

$$i_l = 0.62nFAD_j^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C_j^* \quad 12$$

donde  $i_l$  es la corriente límite,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday (96 485.4 C/mol),  $A$  es el área,  $D_j$  es el coeficiente de difusión de la especie  $j$ ,  $\omega$  es la frecuencia angular de rotación,  $v$  es la velocidad lineal de flujo de la solución y  $C_j^*$  es la concentración de la especie  $j$  en el seno de la solución. Además, 0.62 es una constante que se utiliza cuando la velocidad de rotación está en  $s^{-1}$ ; cuando la velocidad se expresa en rpm, el valor de la constante es 0.2. Esta ecuación predice que la corriente es proporcional a la concentración de la especie oxidada y la frecuencia de rotación angular.

### **Koutecky-Levich [84]**

Aunque la ecuación de Levich satisface múltiples propósitos, algunas mejoras se han hecho empleando más términos en la velocidad de flujo, una de las cuales es la ecuación de Koutecky-Levich, que se aplica para sistemas donde estén presentes ambos fenómenos: transferencia de carga y transporte de masa, por lo que existe un control mixto. Así, la corriente dependerá tanto de la contribución por transferencia de masa, como de la contribución por transferencia de carga. La deducción y aplicación de la ecuación de Koutecky-Levich son explicadas brevemente a continuación.

Si se consideran las condiciones límite, y el grosor de la capa de difusión o capa de Levich definida por la ecuación 13:

$$\delta_L = 1.61D^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/6} \quad 13$$

definiendo a  $i_K$  como la corriente en ausencia de efectos de transferencia de masa (ecuación 14):

$$i_K = F A k_f(E) C_j^* \quad 14$$

donde  $k_f(E) = k^0 \exp[-\alpha f(E - E^{0'})]$  de acuerdo a la ecuación de Nernst, se obtiene la ecuación de Koutecky-Levich (ecuación 15):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_l} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0.62nFAD_j^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_j^*} \quad 15$$

Para la aplicación de la ecuación de Koutecky-Levich es necesario obtener curvas de polarización (densidades de corriente en función del potencial) con un EDR a diferentes velocidades de rotación, las cuales se pueden dividir en tres regiones (Figura 49):

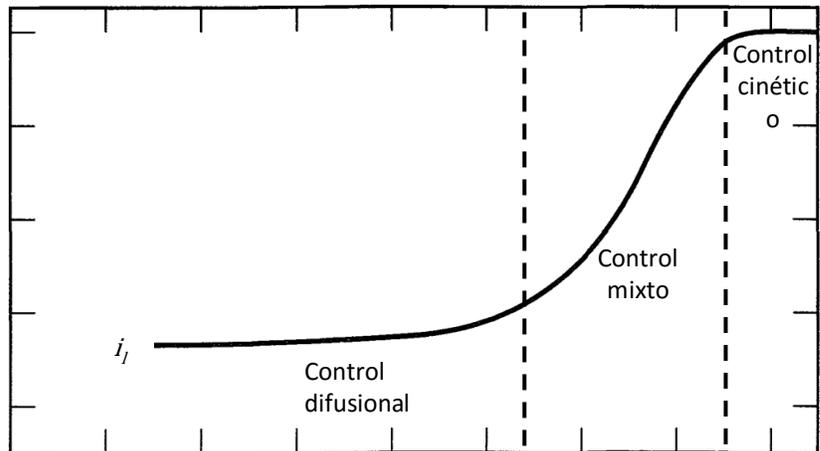


Figura 49. Forma de las curvas de polarización en un EDR.

- Región de control difusional. La densidad de corriente depende sólo del transporte de masa y es proporcional a la velocidad de rotación. La meseta corresponde a la corriente límite.
- Región de control mixto. Zona intermedia donde la densidad de corriente es controlada tanto por la transferencia de carga como por el transporte de masa (ecuación 15).
- Región de control cinético. La densidad de corriente depende de la velocidad de la transferencia electrónica y es independiente de la velocidad de rotación.

Para un determinado potencial dentro de la región de control mixto, al graficar  $1/i$  en función de  $1/\omega^{1/2}$ , las curvas obtenidas tendrán un comportamiento lineal, cuya pendiente, de acuerdo a la ecuación de Koutecky-Levich, será:

$$m = \frac{1}{0.62nFAD_j^{2/3}\nu^{-1/6}C_j^*} \quad 16$$

Con el promedio de estas pendientes se pueden calcular las corrientes límite para cada velocidad de rotación y, posteriormente, las corrientes cinéticas (ecuación 17), las cuales, al graficarse respecto al potencial, permiten calcular la pendiente de Tafel ( $b$ ), el coeficiente de transferencia ( $\alpha$ ) y la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) mediante la ecuación de Tafel.

$$i_k = \frac{i \cdot i_l}{i_l - i} \quad 17$$

### Orden de reacción [48]

La ecuación de Levich para el cálculo de la corriente límite como se expresa en la ecuación 15 implica la suposición de una reacción de primer orden. Sin embargo, un método más preciso para evaluar el orden de reacción se realiza mediante un gráfico de  $\log j$  vs  $\log(1 - j/j_l)$ . En estos gráficos, la pendiente de la ecuación lineal que describe su comportamiento será el orden de la reacción. Así, un valor de pendiente cercano a 1 confirma la dependencia de primer orden de la cinética de la reacción, lo que corresponde a la transferencia de 1 electrón del catalizador a la molécula de oxígeno adsorbido en la superficie del electrodo.

# APÉNDICE D

## PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Estancia de investigación en la Universidad Iberoamericana, Ciudad de México (Enero – mayo, 2015).

Estancia de investigación en el *Laboratoire de Chimie de Coordination* (LCC) del *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS) en Toulouse, Francia (Mayo – Julio, 2015).

Presentación de póster en tres coloquios internos, con los títulos:

- “*Síntesis de nanoestructuras de PdNi y de Bi para su aplicación en la reacción de electro-oxidación de metanol*”, Laura L. García Centeno, Esther Ramírez Meneses, Miguel A. Domínguez Crespo



**Instituto Politécnico Nacional**  
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología  
Avanzada Unidad Altamira



Otorga la presente

**Constancia**

A: Laura Luz García Centeno, Miguel Antonio Domínguez Crespo, Esther Ramírez Meneses

Por haber participado en la exposición de carteles del Coloquio Interno del semestre enero-junio de 2014, presentando el trabajo:

**“Síntesis de nanoestructuras de PdNi y de Bi para su aplicación en la reacción de electro-oxidación de metanol.”**

“LA TÉCNICA AL SERVICIO DE LA PATRIA”  
Altamira, Tamaulipas, a 2 de mayo de 2014.



Dra. Aide Minerva Torres Huerta  
Directora Interina



**Síntesis de nanoestructuras de PdNi y de Bi para su aplicación en la reacción de electro-oxidación de metanol**

Laura L. García Centeno<sup>1</sup>, Esther Ramírez Meneses<sup>1</sup>, Miguel A. Domínguez Crespo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada - Instituto Politécnico Nacional, Unidad Altamira, km. 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial, C.P. 89600 Altamira, Tamaulipas, México.  
<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prologación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe C.R. 01219, México, D.F.

**Introducción**

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. No se agota ni requiere recargarse, produce energía siempre que se le suministre combustible.

Las celdas de combustible de metanol directo generan un gran interés por ser fuentes de energía no contaminantes, que emplean un combustible de fácil almacenaje y transporte, haciéndolas una buena opción para dispositivos portátiles. Sin embargo, el envenenamiento del ánodo por monóxido de carbono (CO) es un problema importante a solucionar.

Para disminuir el envenenamiento del ánodo por CO, se propone el uso de partículas bimetalicas PdNi y monometálicas de Bi, como materiales alternativos al Pt, esperando obtener un comportamiento en la reacción de electro-oxidación de metanol comparable al del Pt. Los materiales nanoestructurados empleados como electrocatalizadores presentan elevada área superficial y consecuentemente un alto porcentaje de sitios activos por unidad de masa.

México fue segundo lugar a nivel mundial en producción de Bi en el 2010. La producción de Bi en México en el 2013 fue de 746 ton., con un promedio mensual de 68 ton.

**Objetivo General**

Obtener sistemas monometálicos de nanopartículas de Bi y bimetalicos de nanopartículas de PdNi, para su uso como electrocatalizadores en la reacción de electro-oxidación de metanol, proyectando su aplicación en celdas de combustible de metanol directo.

**Metodología Experimental**

**Síntesis de NP's de PdNi**

1. Síntesis de nanopartículas de PdNi: Se realiza la síntesis de nanopartículas de PdNi en solución acuosa a 100°C y 1-12 bar.

2. Caracterización y Evaluación electroquímica: Se caracterizan las nanopartículas de PdNi y se evalúan electroquímicamente.

**Síntesis de NP's de Bi**

1. Síntesis de nanopartículas de Bi: Se realiza la síntesis de nanopartículas de Bi en solución acuosa a 100°C y 1-12 bar.

2. Caracterización y Evaluación electroquímica: Se caracterizan las nanopartículas de Bi y se evalúan electroquímicamente.

**Evaluación electroquímica**

Se evalúan electroquímicamente las nanopartículas de PdNi y Bi en la reacción de electro-oxidación de metanol.

**Resultados esperados**

- Nanopartículas de PdNi con tamaños menores a 100 nm y de Bi con tamaños menores a 100 nm.
- Evaluación de los mejores sistemas obtenidos en la reacción de electro-oxidación de metanol directo.
- Redacción de un artículo para su envío a una revista especializada.

**Bibliografía consultada**

- SGM: <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/ps/produccion-minera/bitmuto/387-3ahlas-bitmuto.html> consultada el 20 de mayo de 2014.
- Ramirez, E.; Jansat, S.; Philippot, K.; Lecante, P.; Gomez, M.; Masdeu-Ballo, A. M.; Chastre, B. (2005). *J. of Organometallic Chemistry* 688, 463-469.
- Domínguez-Crespo, M.A., Ramírez-Meneses, E., Múndez-Palma, V., Torres-Huerta, A.M., y Dorantes-Rosales, H. (2008). *Int. J. of Hydrogen Energy* 34, 1664-1676.
- Wang, Y.; Zhao, J.; Zhao, X.; Tang, L.; Li, Y.; y Wang, Z. (2009). *Materials Research Bulletin* 44, 220-223.



**Instituto Politécnico Nacional**  
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología  
Avanzada Unidad Altamira



Organa la presente

**CONSTANCIA**

A: Laura Luz García Centeno

Por su participación en el 2º COLOQUIO INTERNO, con el proyecto:

**"SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE PdNi Y DE Bi PARA SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE ELECTRO-OXIDACIÓN DE METANOL"**

"LA TÉCNICA AL SERVICIO DE LA PATRIA"

Altamira, Tamaulipas, 08 de diciembre de 2014.

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta  
Directora Interina

Dr. Fabio Felipe Chalé Lara  
Subdirector Académico

**Síntesis de nanoestructuras de PdNi y de Bi para su aplicación en la reacción de electro-oxidación de metanol**

Laura L. García Centeno<sup>1</sup>, Esther Ramírez Meneses<sup>2</sup>, Miguel A. Domínguez Crespo<sup>3</sup>  
<sup>1</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Altamira, km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial, C.P. 89000 Altamira, Tamaulipas, México.  
<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Benemérita, Prologación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe C.P. 01219, México, D.F.  
<sup>3</sup> Laboratorio de Caracterización de Materiales, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Altamira, km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial, C.P. 89000 Altamira, Tamaulipas, México.

**Resumen**  
Una celda de combustible es un dispositivo que tiene la capacidad de generar energía eléctrica directamente de una reacción química de manera continua mientras se le suministra combustible. Uno de los tipos de celdas de combustible estudiadas actualmente para aplicaciones en dispositivos móviles, es la celda de metanol directo (DMFC), que emplea metanol como combustible y como catalizador el platino, que tiene un elevado costo y alta susceptibilidad a envenenarse. Por estos motivos, en este trabajo se propone el estudio de los sistemas de nanoestructuras de PdNi y de Bi como alternativas al uso de Pt como electrocatalizadores en la reacción de electro-oxidación de metanol.

**Metodología Experimental**  
Síntesis de Nanoestructuras: Pd, Ni, PdNi, Bi. Caracterización: DLS, FTIR, XRD, SEM-EDX, TEM. Evaluación electroquímica: Voltamperometría, Tafel, EIS.

**Síntesis de NP's de PdNi**  
Cadena de síntesis: Hidrogenación (H<sub>2</sub>, 3 bar, 20 h), Síntesis (TDA, 20 h), Síntesis (H<sub>2</sub>, 3 bar, 20 h).

**Síntesis de NP's de Bi**  
Cadena de síntesis: Hidrogenación (H<sub>2</sub>, 3 bar, 20 h), Síntesis (TDA, 20 h), Síntesis (H<sub>2</sub>, 3 bar, 20 h).

**Resultados esperados**  
• Síntesis realizadas hasta el momento:  
Pd 0 1 2 3 4 5  
Ni 1 0 1 1 1 1

**Bibliografía consultada**  
Ramírez, E., Banaś, S., Philippot, K., Lacroix, F., Gomez, M., Mendiburu, A.A., y Chaudret, B. (2004). *J. Organometallic Chemistry* 685, 4602-4605.  
Domínguez-Crespo, M.A., Ramírez-Meneses, E., Montiel-Palma, V., Torres-Huerta, A.M., y Domínguez-Rosales, H. (2008). *Int. J. of Hydrogen Energy* 33, 5654-5676.  
Wang, Y., Zhao, X., Zhao, X., Tang, L., Li, Y., y Wang, Z. (2009). *Materials Research Bulletin* 44, 230-233.  
Liu, Z., Zhang, X., y Hong, L. (2005). *Electrochemistry Communications* 11, 205-208.  
Yang, Minli. (2013). *J. of Power Sources* 229, 42-47.

- *"Síntesis de nanoestructuras de Bi y su comparación con aleaciones bimetalicas base Pd para su aplicación en la reacción de electro-oxidación de metanol"*, L. L. García Centeno, E. Ramírez Meneses, M. A. Domínguez Crespo, K. Philippot, M. Ibrahim.



**Instituto Politécnico Nacional**  
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología  
Avanzada Unidad Altamira



Organa la presente

**CONSTANCIA**

A: Laura Luz García Centeno, Esther Ramirez Meneses, Miguel Antonio Dominguez Crespo, Karine Philippot, Mahmoud Ibrahim

Por su participación en el 2do COLOQUIO INTERNO, con el cartel:

**"Síntesis de nanoestructuras de Bi y su comparación con aleaciones bimetalicas bas Pd para su aplicación en la reacción de electro-oxidación de metanol"**

"LA TÉCNICA AL SERVICIO DE LA PATRIA"

Altamira, Tamaulipas, 11 de enero de 2016.

Dr. Arturo López Marure  
Director Interino

Dr. Fabio Felipe Chalé Lara  
Subdirector Académico

**Síntesis de nanoestructuras de Bi y su comparación con aleaciones bimetalicas base Pd para su aplicación en la reacción de electro-oxidación de metanol**

L.L. García-Centeno<sup>1</sup>, E. Ramírez-Meneses<sup>2</sup>, M.A. Domínguez-Crespo<sup>3</sup>, K. Philippot<sup>4</sup>, M. Ibrahim<sup>5</sup>  
<sup>1</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Altamira, km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial, C.P. 89000 Altamira, Tamaulipas, México.  
<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Benemérita, Prologación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe C.P. 01219, México, D.F.  
<sup>3</sup> Laboratorio de Caracterización de Materiales, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Altamira, km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial, C.P. 89000 Altamira, Tamaulipas, México.  
<sup>4</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, LCC, 205, Route de Narbonne, BP 44099-31077, Toulouse, France

**Resumen**  
Un importante problema a resolver para hacer las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) factibles comercialmente, es el envenenamiento del ánodo por CO. Para solucionarlo, se han estudiado diversos nanomateriales metálicos y bimetalicos en la reacción de oxidación de metanol (COM). En este trabajo se proponen nanoestructuras de Bi sintetizadas mediante descomposición de BiCl<sub>3</sub> con hidracina en solución acuosa y se comparan con sistemas bimetalicos base Pd sintetizados mediante reducción con H<sub>2</sub> de precursores organometálicos. Se sintetizaron NP's de PdNi en proporciones molares 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en THF estabilizadas con TDA. Además, NP's de PdBi en relaciones molares 2:8, 5:5 y 8:2 a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en THF, estabilizadas con HDA y PVP. Las nanoestructuras de Bi se caracterizaron mediante DDL y HRM, mientras que los sistemas base Pd se caracterizaron mediante MET.

**Figura 1. Celda de Combustible de Metanol Directo**

**Síntesis de NP's de PdNi**  
Cadena de síntesis: Hidrogenación (H<sub>2</sub>, 3 bar, 20 h), Síntesis (TDA, 20 h), Síntesis (H<sub>2</sub>, 3 bar, 20 h).

**Síntesis de NP's de Bi**  
Cadena de síntesis: Hidrogenación (H<sub>2</sub>, 3 bar, 20 h), Síntesis (TDA, 20 h), Síntesis (H<sub>2</sub>, 3 bar, 20 h).

**Figura 2. Micrografía de las nanoestructuras sintetizadas en THF a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en presencia de TDA. Se muestran imágenes de HRM de BiCl<sub>3</sub> en THF, PdNi, PdBi, y NiCl<sub>2</sub> en presencia de HDA y PVP.**

**Figura 3. Diferenciación de las nanoestructuras de Bi sintetizadas a partir de BiCl<sub>3</sub> y NiCl<sub>2</sub> en presencia de HDA y PVP.**

Sistema	Tamaño de partícula (nm)
Pd/PVP	3.1 ± 1.1
Pd <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /PVP	2.5 ± 0.9
Pd <sub>3</sub> Ni <sub>1</sub> /PVP	3.0 ± 1.5
Pd <sub>5</sub> Ni <sub>1</sub> /PVP	2.8 ± 1.2

**Conclusiones**  
La obtención de NP's de PdNi mayores que el Ni puro se puede atribuir a la descomposición paralela del Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que requiere un exceso de estabilizante (TDA) para homogeneizar el medio y obtener NP's esféricas con buena dispersión. Las NP's de PdBi estabilizadas electrostáticamente no muestran dependencia del tamaño en función de la composición molar del sistema, probando que el PVP es un buen estabilizante en esta reacción. Por el contrario, al estabilizar con HDA, la dependencia tamaño-composición molar se puede atribuir a que la generación del DNA en el medio produce una mejor estabilización. No fue posible obtener Bi puro mediante la descomposición con hidracina, sin embargo, debido a que la oxidación es parcial, se espera tener actividad en la COM.

**Bibliografía consultada**  
Chaudret, B., Banaś, S., Philippot, K., Lacroix, F., Gomez, M., Mendiburu, A.A., y Chaudret, B. (2004). *J. Organometallic Chemistry* 685, 4602-4605.  
Domínguez-Crespo, M.A., Ramírez-Meneses, E., Montiel-Palma, V., Torres-Huerta, A.M., y Domínguez-Rosales, H. (2008). *Int. J. of Hydrogen Energy* 33, 5654-5676.  
Wang, Y., Zhao, X., Zhao, X., Tang, L., Li, Y., y Wang, Z. (2009). *Materials Research Bulletin* 44, 230-233.  
Liu, Z., Zhang, X., y Hong, L. (2005). *Electrochemistry Communications* 11, 205-208.  
Yang, Minli. (2013). *J. of Power Sources* 229, 42-47.

Presentación de póster en el congreso International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT -2015, con el título “Pd-Ni nanoparticles electrocatalysts prepared from an organometallic approach for methanol electro-oxidation reaction”, L. L. García-Centeno, E. Ramírez-Meneses, M. A. Domínguez-Crespo, K. Philippot, A. M. Torres-Huerta:



ESTHER RAMIREZ MENESSES  
UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Dear Esther Ramirez Meneses:

It is my pleasure to inform you that your work entitled “Pd-Ni NANOPARTICLES ELECTROCATALYSTS PREPARED FROM AN ORGANOMETALLIC APPROACH FOR METHANOL ELECTRO-OXIDATION REACTION” co-authored by L.L. García-Centeno, E. Ramírez-Meneses, M.A. Domínguez-Crespo, K. Philippot, A.M Torres-Huerta has been accepted as POSTER presentation in Session 6.- Poster Session of the International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2015. This congress will be held in Huatulco, Mexico in October 18-22, 2015.

Thanks for your valuable participation and I am looking forward to seeing you in Huatulco.

Sincerely yours

Prof. Ernesto Rivera  
President of the Organizing Committee

Prof. Ernesto Rivera  
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM  
e-mail: polymat@im.unam.mx

**PdNi nanoparticles electrocatalysts prepared from an organometallic approach for methanol electro-oxidation reaction**

L.L. García-Centeno<sup>1</sup>, E. Ramírez-Meneses<sup>2</sup>, M.A. Domínguez-Crespo<sup>1</sup>, K. Philippot<sup>3</sup>, A.M. Torres-Huerta<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada - Instituto Politécnico Nacional, Unidad Alzamora, Am 14.5 Carretera Tijuana-Puerto Industrial, C.P. 89000 Alzámora, Tijuana, Baja California, México

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma 880, Col. San Andrés Bata, C.P. 06119, México, D.F.

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, LCC 305, Route de Narbonne, 64400P 31077, Toulouse, France

**Abstract**  
One of the most important issues to solve in order to make Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) commercially available is the anode material. Pt, which in addition to being an expensive material, it suffers poisoning due to adsorbed CO. To reduce the anode poisoning, different nanomaterials have been studied, in this work, bimetallic PdNi nanoparticles have been synthesized by decomposition of the organometallic precursors Pd(dba)<sub>3</sub> and Ni(dacac) and stabilized with tetradecylamine (TDA). A number of different molar ratios of Pd-Ni (1:1, 4:1, 5:1), has been synthesized and characterized by Dynamic Light Scattering (DLS) and Transmission Electronic Microscopy (TEM). The so-obtained nanoparticles have a mean size < 10 nm, being the monometallic Ni the smallest nanoparticles. On the other hand, it cannot be observed a clear trend in the control of the particle size with the variation of Pd-Ni ratio.

**Introduction**  
Fuel cells are devices capable of producing electric energy directly from a chemical reaction continuously, as long as the fuel is provided, being DMFC the main cell used for mobile devices. Nowadays, the main catalyst employed in the DMFC is platinum, which is scarce, expensive and highly poisoned by CO adsorption. In order to make DMFC's commercially available, different catalysis have been studied, being bimetallic nanoparticles very interesting due to their synergistic properties. In this work, PdNi nanoparticles have been synthesized from the organometallic precursors bis(dibenzylideneacetone) palladium(0) [Pd(dba)<sub>3</sub>] and bis(cyclooctadienyl)nickel(0) [Ni(dacac)<sub>2</sub>] under a dihydrogen atmosphere using TDA as stabilizer in a tetrahydrofuran (THF) solution. Different molar ratios of Pd-Ni were obtained (1:1, 1:4 and 1:5) in addition to monometallic Ni, for comparative purposes.

**Synthesis of PdNi NPs**

**Figure 1. Direct Methanol Fuel Cell.**

**Figure 2. Schematic representation of the chemical reaction explaining the PdNi NPs synthesis.**

**Figure 3. TEM micrographs of nanoparticles synthesized in the presence of 5 eq. TDA in Pd-Ni molar ratios (a) 1:1, (b) 4:1, (c) 5:1 and (d) Ni.**

**Figure 4. Size graph of PdNi prepared by DLS analysis.**

Sample	Pd	Ni	PDI
1:1	8.847	13.706	0.848
4:1	9.281	13.848	0.950
5:1	9.549	13.864	0.758
Ni	-	11.222	-

**Conclusions**  
Bimetallic PdNi nanoparticles were synthesized from an organometallic precursor, Pd(dba)<sub>3</sub> and Ni(dacac)<sub>2</sub>, with a dihydrogen atmosphere, using a long-chain alkylamine as stabilizer (TDA) in order to obtain stabilized nanoparticles, with mean size < 10 nm. Bimetallic nanoparticles were, as expected, of larger size than monometallic Ni. This is according to a work reported previously, where only in excess of long-chain alkylamines (10 eq. HDA), well-separated spherical Pd nanoparticles were obtained. The stabilization was achieved through the coordination of the functional group NH<sub>2</sub> of the amine to the metallic surface of the nanoparticle. Nevertheless, monodisperse systems were not obtained, being the PDI > 0.1 for all the systems, probably due to a low concentration of TDA in the medium. Therefore, the synthesis of the systems with higher concentration of TDA a future work to perform, in order to have a more homogeneous and a better control of the nanoparticle's size and shape.

**Acknowledgements**  
The authors acknowledge CONACyT for the scholarship granted and IMI-UNAM, Unidad Alzámora for the support in this work (2012).

**References**

1. S. S. Wong, *Chem. Commun.* (2005) 522-528.
2. S. S. Wong, *Chem. Commun.* (2005) 522-528.
3. M. A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, C. Morales-Palomo, A.M. Torres-Huerta, H. Torres-Huerta, *Int. J. Hydrogen Energy* 41(2006) 1666-1676.
4. L.L. García, M. Guerrero, V. Calles, E. Torres-Huerta, R. Landero, K. Philippot, C.M. Reyes, *ACS Catalysis* 4 (2014) 3750-3762.

Presentación oral en el XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ (2016) y Extenso con el título “*Síntesis de nanopartículas bimetalicas base Pd a partir de precursores organometálicos estabilizados con aminas para electrocatalizadores en la reacción de oxidación de metanol*”, L. L. García Centeno, E. Ramírez Meneses, M. A. Domínguez Crespo, M. Ibrahim, K. Philippot, D. Del Ángel López, N. Cayetano Castro:

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**AMIDIQ**

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.  
Nuevas tecnologías y tendencias en la Ingeniería Química

Otorga el presente

**RECONOCIMIENTO**

a:

LAURA GARCÍA CENTENO, ESTHER RAMÍREZ MENESES, MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ, M. IBRAHIM, KARINE PHILIPPOT, DEYANIRA DEL ÁNGEL LÓPEZ Y NICOLAS CAYETANO-CASTRO

Por la presentación del trabajo:

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS BASE Pd A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS ESTABILIZADOS CON AMINAS PARA ELECTROCATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL

Título: Químico(a)  
Director: Aurora Aguilar Rojas Trullas, Ph.D.  
Ejecución: Pauli Gallo Medina, Escudor  
Colaboradores: Marcelino López, Beatriz Adriana Rodríguez Andrade, Cecilia Rangel Mexicano, Dolores María Elizabeth Contreras Ochoa, Alejandro Lemas Ortiz  
Fecha: 24 de Agosto de 2016.  
Moral ubicado en la Unidad de Convivencia Estudiantil del Campus II del Instituto Tecnológico de Celaya

XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ  
Puerto Vallarta, Jalisco, México, del 3 al 6 de mayo de 2016

Dr. Matricio Sales Cruz  
PRESIDENTE DE AMIDIQ

Dr. Pedro Alberto Quintana Hernández  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

AMIDIQ XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ  
3 al 6 de Mayo de 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México

**MATERIALES**

**SALÓN AMAPOLA I**

**SESIONES MATERIALES I, II, III, IV**

**MATERIALES I**

HORARIO	ID	TÍTULO
09:00-09:40	904	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS BASE Pd A PARTIR DE PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS ESTABILIZADOS CON AMINAS PARA ELECTROCATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL; Laura García Centeno, Esther Ramírez Meneses, Miguel Antonio Domínguez, M. Ibrahim, Karine Philippot, Deyanira Del Ángel López, Nicolas Cayetano-Castro
09:40-10:00	707	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS LUMINISCENTES DE CDSE EN OXÍGENO ATMOSFÉRICO; Oscar G Rojas Valencia, Mónica Corea Téllez, José Luis Casas Espinola, Isaias Hernández Pérez
10:00-10:20	223	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZNO IMPURIFICADAS CON IONES DE AG, OBTENIDAS POR EL PROCESO SOL-GEL; Edgar David Díaz Márquez, David Salazar Marín, Ana Laura Severo Domínguez, Anabel González Díaz, Antonia del Rocío López Guémez, Juan Gabriel Álvarez Ramírez, Laura Lorena Díaz Flores
10:20-10:40	317	SÍNTESIS Y EVALUACIÓN ANTIBACTERIAL DE PARTICULAS DE PLATA SOPORTADAS EN GRAFENO; Cecilia Mercado-Zúñiga, María Teresa Torres-Mancera, Roberto Pérez-Torres, José Ortiz-Landeros

**RECESO DE CAFÉ**

**MATERIALES II**

HORARIO	ID	TÍTULO
11:00-11:20	962	INFLUENCIA DEL DISPERSANTE Y EL TIEMPO DE REPOSO EN LA DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SiO <sub>2</sub> ; Aldo Stefano Spatafora-Salazar, Oralia Cervantes-Mayorga, Hugo Mújica-Paz, Omar Lozano-García, Aurora Valdez-Fragoso

48

© 2016 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química AMIDIQ

## REFERENCIAS

- [1] Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.-P., & Chenitz, R. (2016). Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews*, 116(6), 3594-3657.
- [2] Todoroki, N., Kato, T., Hayashi, T., Takahashi, S., & Wadayama, T. (2015). Pt-Ni Nanoparticle-Stacking Thin Film: Highly Active Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, 5, 2209-2212.
- [3] Wang, C., Markovic, N. M., & Stamenkovic, V. R. (2012). Advanced Platinum Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, 2, 891-898.
- [4] Javaheri, M. (2015). Investigating the influence of Pd situation (as core or shell) in synthesized catalyst for ORR in PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(20), 6661-6671.
- [5] Pech-Pech, I. E., Gervasio, D. F., Godínez-García, A., Solorza-Feria, O., & Pérez-Robles, J. F. (2015). Nanoparticles of Ag with a Pt and Pd rich surface supported on carbon as a new catalyst for the oxygen electroreduction reaction (ORR) in acid electrolytes: Part 1. *Journal of Power Sources*, 276, 365-373.
- [6] Johnston, C. M., Cao, D., Choi, J.-H., Babu, P. K., Garzon, F., & Zelenay, P. (2011). Semodified Ru nanoparticles as ORR catalysts - Part 1: Synthesis and analysis by RRDE and in PEFCs. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662(1), 257-266.
- [7] Wu, J., Whan, S., Petkov, V., Prasai, B., Cronk, H., Joseph, P., . . . Zhong, C.-J. (2015). Composition-Structure-Activity Relationships for Palladium-Alloyed Nanocatalysts in Oxygen Reduction Reaction: An Ex-Situ/In-Situ High Energy X-ray Diffraction Study. *ACS Catalysis*, 5, 5317-5327.
- [8] Tzorbatzoglou, F., Brouzgou, A., & Tsiakaras, P. (2015). Electrocatalytic activity of VulcanXC-72 supported Pd, Rh and PdRh toward HOR and ORR. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 203-211.
- [9] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., Singh, G., & Kim, K. S. (2013). Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells. *Nano Energy*, 2, 553-578.
- [10] Gutiérrez Wing, C. E. (2005). Las NANOPARTÍCULAS: pequeñas estructuras con gran potencial. *Contacto nuclear*, 39, 24-29.

- [11] Hassellöv, M., & Kaegl, R. (2009). Analysis and Characterization of Manufactured Nanoparticles in Aquatic Environments. En J. R. Lead, & E. Smith (Edits.), *Environmental and Human Health Impacts of Nanotechnology* (págs. 214-215). Blackwell Publishing Ltd.
- [12] Kung, C.-C., Lin, P.-Y., Buse, F. J., Xue, Y., Yu, X., Dai, L., & Liu, C.-C. (2014). Preparation and characterization of three dimensional graphene foam supported platinum-ruthenium bimetallic nanocatalysts for hydrogen peroxide based electrochemical biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 52, 1-7.
- [13] Lohse, S. E., & Murphy, C. J. (30 de Agosto de 2012). Applications of Colloidal Inorganic Nanoparticles: From Medicine to Energy. *Journal of the American Chemical Society*, 134(38), 15607-15620.
- [14] Lizcano Valbuena, W. H., Caldas de Azevedo, D., & Rafael Gonzalez, E. (2004). Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. *Electrochimica Acta*, 49, 128-1295.
- [15] Countanceau, C., Brimaud, S., Lamy, C., Léger, J.-M., Dubau, L., Rousseau, S., & Vigier, F. (2008). Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochimica Acta*, 53, 6865-6880.
- [16] Tang, J., Chai, J., Huang, J., Deng, L., Nguyen, X. S., Sun, L., . . . Jin Chua, S. (4 de Febrero de 2015). ZnO Nanorods with Low Intrinsic Defects and High Optical Performance Grown by Facile Microwave-Assisted Solution Method. *Applied Materials & Interfaces*, 7(8), 4737- 4743.
- [17] Philippot, K., Lignier, P., & Chaudret, B. (2014). Organometallic Ruthenium Nanoparticles and Catalysis. En F. Glorius, & J. Okuda (Edits.), *Ruthenium in Catalysis* (Vol. 48, págs. 319-370). Springer International Publishing Switzerland.
- [18] Costa, N. J., Guerrero, M., Collière, V., Teixeira-Neto, É., Landers, R., Philippot, K., & Rossi, L. M. (2014). Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Desing of Supported Nanocatalysts. *ACS Catalysis*, 4, 1735-1742.
- [19] Amiens, C., Chaudret, B., Ciuculescu-Pradines, D., Collière, V., Fajerweg, K., Fau, P., . . . Philippot, K. (2013). Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. *New Journal of Chemistry*, 37, 3374-3401.
- [20] Swider-Lyons, K. E., & Campbell, S. A. (2013). Physical Chemistry Research Toward Proton Exchange Membrane Fuel Cell Advancement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 393-401.

- [21] Sáez, A., Expósito, E., Solla-Gullón, J., Montiel, V., & Aldaz, A. (2012). Bismuth-modified carbon supported Pt nanoparticles as electrocatalysts for direct formic acid fuel cells. *Electrochimica Acta*, 63, 105-111.
- [22] Figueiredo, M. C., Arán-Ais, R. M., Feliu, J. M., Kontturi, K., & Kallio, T. (2014). Pt catalysts modified with Bi: Enhancement of the catalytic activity for alcohol oxidation in alkaline media. *Journal of Catalysis*, 312, 78-86.
- [23] Ma, J., Wang, L., Mu, X., & Cao, Y. (2015). Enhanced electrocatalytic activity of Pt nanoparticles supported on functionalized graphene for methanol oxidation and oxygen reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457, 102-107.
- [24] Liu, Z., Zhang, X., & Hong, L. (2009). Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*, 11, 925-928.
- [25] Kakati, N., Maiti, J., Hee Lee, S., Hyun Jee, S., Viswanathan, B., & Soo Yoon, Y. (2014). Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells in Acidic Media: Do We Have Any Alternative for Pt or Pt-Ru? *Chemical Reviews*, 114(24), 12397-12429.
- [26] Li, R., Mao, H., Zhang, J., Huang, T., & Aishui, Y. (2013). Rapid synthesis of porous Pd and PdNi catalysts using hydrogen bubble dynamic template and their enhanced catalytic performance for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 241, 660-667.
- [27] Jurzinsky, T., Bär, R., Cremers, C., Tübke, J., & Elsner, P. (2015). Highly active carbon supported palladium-rhodium Pd<sub>x</sub>Rh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs). *Electrochimica Acta*, 176, 1191-1201.
- [28] Chatuverdi, S., Dave, P. N., & Shah, N. K. (2012). Applications of nano-catalysts in new era. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 307-325.
- [29] ©The Trustees of British Museum. (s.f.). Collection online - The Lycurgus Cup. Recuperado el 19 de noviembre de 2015, de The British Museum: [http://www.britishmuseum.org/research/collection\\_online/collection\\_object\\_details.aspx?objectId=61219&partId=1&searchText=Lycurgus+Cup&page=1](http://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=61219&partId=1&searchText=Lycurgus+Cup&page=1).
- [30] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (Diciembre de 2007). The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), 270-277. Recuperado el 19 de Noviembre de 2015.
- [31] Wang, D., & Li, Y. (2011). Bimetallic Nanocrystals: Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications. *Advanced Materials*, 23, 1044-1060.

- [32] Altavilla, C., & Ciliberto, E. (Edits.). (2010). *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*. Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América: CRC Press.
- [33] Parveen, F., Sannakki, B., Mandke, M. V., & Pathan, H. M. (2016). Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, *144*, 371-382.
- [34] Philippot, K., & Chaudret, B. (2003). Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, *6*, 1019-1034.
- [35] Chaudret, B. (2005). Synthesis and Surface Reactivity of Organometallic Nanoparticles. *Topics in Organometallic Chemistry*, *16*, 233-259.
- [36] Khodashenas, B., & Ghorbani, H. R. (Julio de 2014). Synthesis of copper nanoparticles: An overview of the various methods. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *31*(7), 1105- 1109. Recuperado el 19 de Noviembre de 2015.
- [37] Poole, C. P., & Owens, F. J. (2007). Métodos de síntesis. En *Introducción a la nanotecnología* (R. Cao Vázquez, Trad.). Barcelona, España: Reverté. Recuperado el Noviembre de 2015.
- [38] Fuentes, S., & Díaz, G. (1997). *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?(Segunda)*. (I. L. Educativa, Recopilador) México, D.F.: Fondo de Cultura Económica. Recuperado el 21 de Abril de 2016, de <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>.
- [39] Alonso-Vante, N. (Editor). (2003). *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones* (Primera ed., Vol. 1a). Buenos Aires, Argentina: e-libro.net.
- [40] Scott, K., & Shukla, A. K. (2007). Direct Methanol Fuel Cells: Fundamentals, Problems and Perspectives. En R. E. White, C. G. Vayenas, & M. E. Gamboa-Aldeco (Edits.), *Modern Aspects of Electrochemistry* (Vol. 40, págs. 127-227). Springer New York.
- [41] Cano Castillo, U. (1999). Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *Boletín IIE*, *23*(5), 209-215.
- [42] Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, *104*(10), 4245-4269.
- [43] Zhi-Min, Z., Zhi-Gang, S., Xiao-Ping, Q., Xi-Guang, C., Zi-Dong, W., & Bao-Lian, Y. (2010). Durability study of Pt-Pd/C as PEMFC cathode catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*, 1719-1726.

- [44] Demirci, U. B. (2007). Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *Journal of Power Sources*, 169, 239-246.
- [45] Shao, M.-h., Liu, P., & Adzic, R. R. (2006). Superoxide Anion is the Intermediate in the Oxygen Reduction Reaction on Platinum Electrodes. *J. of the American Chemical Society*, 128(23), 7408-7409.
- [46] Markiewicz, M., Zalitis, C., & Kucernak, A. (2015). Performance measurements and modelling of the ORR on fuel cell electrocatalysts - the modified double trap model. *Electrochimica Acta*, 179, 126-136.
- [47] Ezeta Mejía, A. (2011). *Estudio de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos bi- y trimetálicos sintetizados por aleado mecánico*. Tesis de Doctorado en Ciencias con especialidad en Metalurgia y Materiales. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas - Instituto Politécnico Nacional.
- [48] Ezeta-Mejía, A., Solorza-Feria, O., Dorantes-Rosales, H. J., Hallen-López, J. M., & ArceEstrada, E. M. (2012). Electrocatalytic Properties of Bimetallic Surfaces for the Oxygen Reduction Reaction. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 8940-8957.
- [49] Kung, C.-C., Lin, P.-Y., Xue, Y., Akolkar, R., Dai, L., Yu, X., & Liu, C.-C. (Junio de 2014). Three dimensional graphene foam supported platinum-ruthenium bimetallic nanocatalysts for direct methanol and direct ethanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 256, 329-335.
- [50] M. Shao (Editor), (2013). Low-Platinum-Content Electrocatalysts for Methanol and Ethanol Electrooxidation. En *Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non- and Low- Platinum Approach* (1 ed., Vol. 9, pág. 745). Springer-Verlag London.
- [51] Villanueva Alvarado, C. C. (Enero de 2010). *Síntesis de nanopartículas de Ni obtenidas por el método de descomposición de precursores organometálicos estabilizados con ligandos*. Tesis de Maestría en Tecnología Avanzada, Centro de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira – Instituto Politécnico Nacional.
- [52] Ramirez, E., Jansat, S., Philippot, K., Lecante, P., Gomez, M., Masdeu-Bultó, A. M., & Chaudret, B. (2004). Influence of organic ligands on the stabilization of palladium nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 4601-4610.
- [53] Hermann, W. A. (Editor) (2000). *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (First ed., Vol. 9: Transition Metals Part 3). Georg Thieme Verlag.
- [54] Johnson, P. B. & Christy, R. W. (1974). Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd. *Physical Review B*, 9(12), 5056-5070.

- [55] Weaver, J. H., Olson, C. G. & Lynch, D. W. (1977). Optical investigation of the electronic structure of bulk Rh and Ir. *Physical Review B*, 15(8), 4115-4118.
- [56] Malvern Instruments Limited. (2011). *Dynamic Light Scattering. Common Terms Defined*. Inform White Paper, Malvern Instruments, Worcestershire, UK.
- [57] Lara, P., Philippot, K., & Chaudret, B. (2013). Organometallic Ruthenium Nanoparticles: A Comparative Study of the Influence of the Stabilizer on their Characteristics and Reactivity. *ChemCatChem*, 5(1), 28-45.
- [58] Cordente, N., Respaud, M., Senocq, F., Casanove, M.-J., Amiens, C., & Chaudret, B. (2001). Synthesis and Magnetic Properties of Nickel Nanorods. *Nano Letters*, 1(10), 565-568.
- [59] Jun, Y.-w., Lee, S.-M., Kang, N.-J., & Cheon, J. (2001). Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system. *Journal of the American Chemical Society*, 123(21), 5150-5151.
- [60] Axet, M., Philippot, K., Chaudret, B., Cabié, M., Giorgio, S., & Henry, C. R. (2011). TEM and HRTEM Evidence for the Role of Ligands in the Formation of Shape-Controlled Platinum Nanoparticles. *Small*, 7(2), 235-241.
- [61] Ramirez, E., Eradès, L., Philippot, K., Lecante, P., & Chaudret, B. (2007). Shape Control of Platinum Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 17, 2219-2228.
- [62] Yu, F., Xu, X., Baddeley, C. J., Bellabarba, R. M., Lignier, P., Tooze, R. P., ... Zhou, W. (2014). Surface ligand mediated growth of CuPt nanorods. *CrystEngComm*, 16, 1714-1723.
- [63] Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2001). *Introduction to Spectroscopy. A guide for students of organic chemistry* (Tercera ed.). Thomson Learning, Inc.
- [64] Lee, J. Y., Yang, J., Deivaraj, T. C., & Too, H.-P. (2003). A novel synthesis route for ethylenediamine-protected ruthenium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(1), 77- 80.
- [65] Basha, M. A.-F. (2010). Magnetic and optical studies on polyvinylpyrrolidone thin films doped with rare earth metal salts. *Polymer Journal*, 42, 728-734.
- [66] Ai, F., Yao, A., Huang, W., Wang, D., & Zhang, X. (2010). Synthesis of PVP-protected NiPd nanoalloys by modified polyol process and their magnetic properties. *Physica E*, 42, 1281-1286.
- [67] Guo, L., Bai, J., Liang, H., Xu, T., Li, C., Meng, Q., . . . Huang, Y. (2013). A facile approach to preparing palladium nanoparticles-embedded polyvinylpyrrolidone (PVP) heterogeneous hybrid nanofibers mats by electrospinning. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(12), 2142-2150.

- [68] Lázaro, M. J., Calvillo, L., Celorrio, V., Pardo, J. I., Perathoner, S., & Moliner, R. (2011). Study and Application of Carbon Black Vulcan XC-72R in Polymeric Electrolyte Fuel Cells. En I. J. Sanders, & T. L. Peeten (Edits.), *Carbon Black: Production, Properties and Uses* (págs. 41-68). Nova Science Publishers, Inc.
- [69] Lide, D. R. (Ed.). (2002). *CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data* (83a. ed.). Boca Ratón, FL: CRC Press.
- [70] Tabet-Aoul, A., & Mohamedi, M. (2013). Rhodium thin film-carbon nanotube structures: Synthesis, characterization and electron transfer properties. *Thin Solid Films*, 534, 270-274.
- [71] Antolini, E. (2016). Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 298-323.
- [72] Maillard, F., Savinova, E. R., Simonov, P. A., Zaikovskii, V. I., & Stimming, U. (2004). Infrared Spectroscopic Study of CO Adsorption and Electro-oxidation on Carbon-Supported Pt Nanoparticles: Interparticle versus Intraparticle Heterogeneity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17893-17904.
- [73] Park, S., Xie, Y., & Weaver, M. J. (2002). Electrocatalytic Pathways on Carbon-Supported Platinum Nanoparticles: Comparison of Particle-Size-Dependent Rates of Methanol, Formic Acid, and Formaldehyde Electrooxidation. *Langmuir*, 18(15), 5792-5798.
- [74] Mukerjee, S., & McBreen, J. (1998). Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448(2), 163-171.
- [75] Liu, Y., Wang, C., Wei, Y., Zhu, L., Li, D., Jiang, J., . . . Sun, S. (2011). Surfactant-Induced Postsynthetic Modulation of Pd Nanoparticle Crystallinity. *Nano Letters*, 11(4), 1614-1617.
- [76] Wang, Y., Zhao, J., Zhao, X., Tang, L., Li, Y., & Wang, Z. (2009). A facile water-based process for preparation of stabilized Bi nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 44, 220- 223.
- [77] Thomas, R. (2013). *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners* (Tercera ed.). Boca Raton, Florida, US: CRC Press.
- [78] Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Segunda ed.). Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [79] Gauglitz, G., & Vo-Dinh, T. (Edits.). (2003). *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: WileyVCH Verlag GmbH & Co.

- [80] Rosales Rivera, A., Restrepo, J. A., Sanin, M. A., & Patiño, O. E. (2006). Desarrollo de un magnetómetro de muestra vibrante. *Revista Colombiana de Física*, 38(1), 77-80.
- [81] Roberge, P. R. (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. Estados Unidos de América: McGraw-Hill Companies, Inc.
- [82] Atkins, P., & de Paula, J. (2008). *Química Física* (8a. ed.). (E. Timmermann, & et. al., Trads.) Buenos Aires: Médica Panamericana.
- [83] Talbot, D., & Talbot, J. (1998). *Corrosion Science and Technology*. Estados Unidos de América: CRC Press LLC.
- [84] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001) Methods involving forced convection - hydrodynamic methods. En *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (2a. ed., págs. 331- 364). John Wiley & Sons, Inc.
- [85] Bressan, F., Bertani, R., Furlan, C., Simionato, F., & Canazza, S. (2016) An ATR-FTIR and ESEM study on magnetic tapes for the assessment of the degradation of historical audio recordings. *Journal of Cultural Heritage*, 18, 313-320.
- [86] Chang, M. (2005) 1 – Computer Architecture, En Chen, W.-K. (Edit.), *The Electrical Engineering Handbook* (pág. 327). Elsevier Academic Press.
- [87] Schmidt, R. (2001). Diamagnetic Levitation: The Invisible Force. En *sensors online*, recuperado de: <http://www.sensorsmag.com/sensors/electric-magnetic/diamagnetic-levitation-the-invisible-force-1000>
- [88] Tkachenko, A., & Lu, J. J.-Q. (2015). Directed self/assembly of mesoscopic electronic components into sparse arrays with controlled orientation using diamagnetic levitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 385, 286-291.
- [89] Clara, S., Antlinger, H., Abdallah, A., Reichel, E., Hilber, W., & Jakoby, B. (2016). An advanced viscosity and density sensor based on diamagnetically stabilized levitation. *Sensors and Actuators A*, 248, 46-53.

## GLOSARIO

**ÁNODO:** electrodo con carga positiva en el que se produce una reacción de oxidación, en la cual un material pierde electrones, incrementando así su estado de oxidación.

**CATÁLISIS:** fenómeno en el cual la adición de una sustancia, llamada catalizador, aumenta la velocidad de una reacción química sin formar parte de los reactivos, es decir, sin sufrir modificaciones durante la reacción.

**CÁTODO:** electrodo con carga negativa en el cual ocurre una reacción de reducción, donde un material reduce su estado de oxidación al recibir electrones.

**CELDA DE COMBUSTIBLE:** dispositivo electroquímico que transforma la energía química en energía eléctrica. Sus componentes principales son los electrodos, el electrolito y la membrana y requieren la alimentación de un combustible y un comburente para la reacción.

**CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO:** tipo de celda de combustible que utiliza metanol como combustible para la reacción electroquímica, sin necesidad de transformarlo previamente en hidrógeno.

**COLOIDE (SISTEMA COLOIDAL):** sistema formado por dos fases, una fase sólida en forma de partículas muy pequeñas (1 – 1000 nm) dispersas en una fase fluida, sin llegar a formar una disolución. Es caracterizada porque las partículas son lo suficientemente pequeñas para que el movimiento Browniano (difusión) domine, evitando que ocurra sedimentación.

**EFEECTO ESTÉRICO:** alteración de una magnitud física o química por efecto de un sustituyente o grupo funcional, relacionado con el volumen y la disposición espacial del mismo.

**ELECTROCATALIZADOR:** material que actúa con el electrodo e incrementa la velocidad de una reacción electroquímica ayudando a la transferencia de electrones entre el electrodo y el electrolito.

**ENLACE COVALENTE:** enlace que se produce entre dos átomos, cuyas electronegatividades no son lo suficientemente diferentes para producir un enlace iónico, que se unen para alcanzar un octeto estable compartiendo electrones del último nivel.

**FLUXIONALIDAD:** capacidad de una molécula de sufrir reacomodos moleculares rápidamente mediante el intercambio átomos o grupos de átomos equivalentes.

**ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD (PDI):** medida de la heterogeneidad o grado de variación de la distribución del peso molecular de una molécula. Se representa por la relación entre el peso molecular promedio en masa respecto al peso molecular promedio en número. Cuando es igual a 1 no existe dispersión, entonces todas las moléculas tienen el mismo tamaño.

**LIGANDO:** ión o molécula que se encuentran unidos a un átomo metálico central mediante la donación de uno o más pares de electrones del ligando, formando un complejo de coordinación.

**MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN:** microscopio que utiliza un haz de electrones que son acelerados y dirigidos hacia un objeto para visualizarlo. Se caracteriza por usar una muestra ultrafina cuya imagen se obtiene de los electrones que la atraviesan.

**NANOMATERIAL:** material sólido (polímero, semiconductor, cerámico, óxido, metal, etc.) que tiene al menos una de sus dimensiones en el intervalo de la nanoescala (1 - 100 nm). En el caso de las películas es una dimensión, en los nanotubos son dos dimensiones y en las nanopartículas son tres dimensiones.

**NANOPARTÍCULA:** partícula que tiene sus tres dimensiones dentro de la escala nanométrica (1-100 nm).

**NÍQUEL:** metal de número atómico 28, con valencias 0, +2 y +3, peso atómico 58.71; con punto de fusión de 1455 °C y de ebullición de 2457 °C. Tiene densidad de 8.9 g/cm<sup>3</sup>. Es blanco plateado con un ligero tono dorado, es resistente a la corrosión, buen conductor de electricidad y calor, muy dúctil y maleable. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. Su conductividad eléctrica es de  $14.3 \times 10^6$  S/m y su conductividad térmica de 90.7 W/K·m.

**ORGANOMETÁLICO:** compuesto en el que un radical orgánico, es decir, formado por carbonos e hidrógenos con enlaces covalentes, está unido a un átomo metálico.

**PALADIO:** metal de número atómico 46, con valencias 0, +2 y +4, peso atómico 106.42; con punto de fusión de 1555 °C y de ebullición de 2963 °C. Tiene densidad de 1.202 g/cm<sup>3</sup>. Es brillante, de color blanco plateado, blando, dúctil y maleable. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. Su conductividad eléctrica es de  $9.5 \times 10^6$  S/m y su conductividad térmica de 71.8 W/K·m.

**PLATINO:** metal de número atómico 78, con valencias 0, +2 y +4, peso atómico 195.08; con punto de fusión de 1769 °C y de ebullición de 3825 °C. Tiene densidad de 2.145 g/cm<sup>3</sup>. Es de color blanco grisáceo, maleable y dúctil, resistente a la corrosión. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. Su conductividad eléctrica es de  $9.5 \times 10^6$  S/m y su conductividad térmica de 71.6 W/K·m

**REACCIÓN ELECTROQUÍMICA:** se define como una reacción de redox, que es un proceso químico heterogéneo donde existe una transferencia de electrones de o hacia una superficie.

**RODIO:** metal de número atómico 45, con valencias +2, +3, 0 y -1, peso atómico 102.91; con punto de fusión de 1964 °C y de ebullición de 3695 °C. Tiene densidad de 1.245 g/cm<sup>3</sup>. Es un metal de color blanco plateado, menos dúctil que el Pt y el Pd. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. Su conductividad eléctrica es de  $21.1 \times 10^6$  m<sup>-1</sup>Ω<sup>-1</sup> y su conductividad térmica de 150 W/K·m.

**SISTEMA COLOIDAL:** véase Coloide.

**SURFACTANTE:** moléculas compuestas por una cabeza polar y una cadena orgánica de naturaleza hidrofóbica.